

Laboratorioiden välinen pätevyyskoe 1/2011

a-klorofylli, pH, ravinteet, sameus, sähkönjohtavuus ja
väri luonnonvesistä

Kaija Korhonen-Ylönen, Teemu Näykki, Olli Järvinen,
Mirja Leivuori, Keijo Tervonen, Sari Lanteri,
Markku Ilmakunnas ja Ritva Väisänen

Laboratorioiden välinen pätevyyskoe 1/2011

a-klorofylli, pH, ravinteet, sameus, sähkönjohtavuus ja
väri luonnonvesistä

**Kaija Korhonen-Ylönen, Teemu Näykki, Olli Järvinen,
Mirja Leivuori, Keijo Tervonen, Sari Lanteri,
Markku Ilmakunnas ja Ritva Väisänen**



Helsinki 2011

Suomen ympäristökeskus



SUOMEN YMPÄRISTÖKESKUKSEN RAPORTTEJA 13| 2011
Suomen ympäristökeskus

Pätevyyskokeen järjestää:
Suomen ympäristökeskus SYKE, Laboratoriot
Hakuninmaantie 6, 00430 Helsinki
puh. 020 610 123, faksi 09 495 913

Julkaisu on saatavana vain internetistä:
www.ymparisto.fi/julkaisut

ISBN 978-952-11-3885-0 (PDF)
ISSN 1796-1726 (verkkoj.)

SISÄLLYSLUETTELO

ALKUSANAT / PREFACE	4
1 JOHDANTO	5
2 TOTEUTUS	5
2.1 Vastuuhenkilöt	5
2.2 Osallistujat	5
2.3 Näytteet	5
2.3.1 Näytteiden valmistus ja toimitus	5
2.3.2 Näytteiden homogeenisuus ja säilyvyys	6
2.4 Pätevyyskokeesta annettu palaute	6
2.5 Tulosten käsittely	7
2.5.1 Harha-arvotestit	7
2.5.2 Vertailuarvo ja sen mittausepävarmuus	7
2.5.3 Kokonaishajonnan tavoitearvo ja z-arvo	7
3 TULOKSET JA NIIDEN ARVIOINTI	8
3.1 Tulokset	8
3.2 Analyysimenetelmät	10
3.3 Osallistujien tulosten mittausepävarmuudet	12
4 PÄTEVYYDEN ARVIOINTI	12
5 YHTEENVETO	14
6 SUMMARY	14
KIRJALLISUUS	15
LIITTEET	
Liite 1 Pätevyyskokeeseen SYKE 1/2011 osallistuneet laboratoriot	16
Liite 2 Näytteiden valmistus	17
Liite 3 Näytteiden homogeenisuuden testaus	19
Liite 4 Näytteiden säilyvyyden testaus	20
Liite 5 Palaute pätevyyskokeesta	21
Liite 6 Vertailuarvot ja niiden mittausepävarmuudet	22
Liite 7 Tuloksissa esiintyviä käsitteitä	23
Liite 8 Laboratoriokohtaiset tulokset	25
Liite 9 Laboratorioiden tulokset ja niiden mittausepävarmuudet	39
Liite 10.1 Analyysimenetelmät	50
Liite 10.2 Merkitsevät erot eri menetelmillä saaduissa tuloksissa	51
Liite 10.3 Analyysimenetelmien mukaan ryhmitellyt tulokset	52
Liite 11 Esimerkkejä osallistujien ilmoittamista mittausepävarmuuksista	58
Liite 12 Yhteenveto z-arvoista	63
KUVAILULEHTI	65
DOCUMENTATION PAGE	66
PRESENTATIONSBLAD	67

ALKUSANAT

Suomen ympäristökeskus (SYKE) on toiminut ympäristöalan kansallisena vertailulaboratoriona vuodesta 2001 lähtien. Toiminta perustuu ympäristöministeriön määräykseen, mikä on annettu ympäristönsuojelulain (86/2000) nojalla. Vertailulaboratorion tarjoamista palveluista yksi tärkeimmistä on pätevyyskokeiden ja muiden vertailumittausten järjestäminen. SYKEN laboratoriot on FINAS-akkreditointipalvelun akkreditoima testauslaboratorio T003 (SFS-EN ISO/IEC 17025) ja vertailumittausten järjestäjä Profest SYKE PT01 (SFS-EN ISO/IEC 17043, www.finas.fi).

Tämä pätevyyskoe on toteutettu SYKEN vertailulaboratorion pätevyysalueella ja se antaa tietoa osallistujien pätevyyden lisäksi tulosten vertailukelpoisuudesta myös yleisemmällä tasolla. Pätevyyskokeen onnistumisen edellytys on järjestäjän ja osallistujien välinen luottamuksellinen yhteistyö.

Parhaat kiitokset yhteistyöstä kaikille osallistujille!


PREFACE

Finnish Environment Institute (SYKE) has served as the National Reference Laboratory in the environmental sector designated by the Ministry of the Environment under the section 24 of the Environment Protection Act (86/2000) since 2001. The duties of the reference laboratory service include providing proficiency tests and other interlaboratory comparisons for analytical laboratories and other producers of environmental information. The SYKE laboratories has been accredited by the Finnish Accreditation service as the testing laboratory T003 (EN ISO/IEC 17025) and as the proficiency testing provider Profest SYKE PT01 (EN ISO/IEC 17043, www.finas.fi).

This proficiency test has been carried out under the scope of the SYKE reference laboratory and it provides information about performance of the participants as well as comparability of the results at more general level. The success of the proficiency test requires confidential co-operation between the provider and participants.

Thank you for your co-operation!

Helsingissä 5. toukokuuta 2011 / Helsinki 5 May 2011



Marja Luotola

Laboratorionjohtaja / Chief of Laboratory

1 JOHDANTO

Proftest SYKE järjesti pätevyyskokeen luonnonvesiä analysoiville laboratorioille helmikuussa 2011. Määritettävänä olivat a-klorofylli, N_{NH_4} , $N_{NO_3+NO_2}$, N_{tot} , P_{PO_4} , P_{tot} , pH, sameus, sähkönjohtavuus ja väri. Pätevyyskokeen tarkoituksena oli velvoitetarkkailuohjelmiin sekä ympäristöhallinnon seuranta- ja tutkimusohjelmiin osallistuvien laboratorioiden tulosten vertailu. Myös muilla vesi- ja ympäristölaboratorioilla oli mahdollisuus osallistua pätevyyskokeeseen.

Proftest SYKE on FINAS-akkreditointipalvelun akkreditoima vertailumittausten järjestäjä PT01 (SFS-EN ISO/IEC 17043, www.finas.fi). Pätevyyskokeen järjestämisessä noudatettiin standardin SFS-EN ISO/IEC 17043 [1] lisäksi standardia ISO 13528 [2] sekä IUPACin suosituksia [3].

2 TOTEUTUS

2.1 Vastuuhenkilöt

Pätevyyskokeen järjestäjä:

Suomen ympäristökeskus, Laboratoriot, Proftest SYKE

Hakuninmaantie 6, 00430 Helsinki, puh. 020 610 123, faksi 09 448 320

Pätevyyskokeen vastuuhenkilöt:

Kaija Korhonen-Ylönen	koordinaattori
Mirja Leivuori	koordinaattorin sijainen
Keijo Tervonen	tekninen toteutus
Markku Ilmakunnas	tekninen toteutus
Sari Lanteri	tekninen toteutus
Ritva Väisänen	tekninen toteutus

Olli Järvinen analytiikan asiantuntija (pH, sameus, sähkönjohtavuus, väri)

Teemu Näykki analytiikan asiantuntija (a-klorofylli, N- ja P -yhdisteet)

2.2 Osallistujat

Pätevyyskokeeseen osallistui yhteensä 35 laboratoriota Suomesta (Liite 1). Yhtä laboratoriota lukuun ottamatta kaikilla oli standardin SFS-EN ISO/IEC 17025 mukainen laatujärjestelmä. Akkreditoituja analyysimenetelmiä käytti ainakin joissakin määrittelyissä 86 % osallistujista.

Laboratorioista 66 % tuottaa velvoitetarkkailutuloksia tai muita suomalaisille viranomaisille raportoitavia tuloksia. Järjestäjän (SYKE Laboratoriot, Helsinki) laboratoriotunnus tulostaulukoissa on 7.

2.3 Näytteet

2.3.1 Näytteiden valmistus ja toimitus

Näyteastioiden puhtaustarkistukseen satunnaisesti eri pesueristä valitut näyteastiat täytettiin ionivapaalla vedellä. Kolmen vuorokauden kuluttua näyteastioiden puhtaus tarkistettiin määrittämällä vedestä P_{PO_4} (fosforiyhdisteet), N_{NH_4} (typpi-yhdisteet) tai sähkönjohtavuus (muut analyytit). Mittaustulokset osoittivat näyteastioiden täyttävän puhtaudelle asetetut kriteerit.

Laboratorioille toimitettiin synteettinen vesinäyte sekä joki- ja rannikkovesinäyte. Näytteiden valmistus on esitetty liitteessä 2 ja yksityiskohtaisia tietoja saa tarvittaessa järjestäjältä.

Näytteet lähetettiin 15.2.2011 ja tavoitteena oli, että ainakin klorofyllinäytteitä tilanneet laboratoriot olisivat saaneet näytteet samana päivänä. Pääsääntöisesti näytteet olivat perillä lähetyspäivänä. Klorofyllinäytteitä tilanneista laboratoriot 1, 17 ja 29 saivat näytteet vasta seuraavana päivänä, mikä otettiin huomioon tulosten tarkastelussa (Luku 4).

Näytteet pyydettiin analysoimaan seuraavasti:

a-klorofylli	17.2.2011
N_{NH_4} , $N_{NO_3+NO_2}$, P_{PO_4} ,	17.2.2011
pH, sähkönjohtavuus, sameus, väri	17.2.2011
N_{tot} , P_{tot}	25.2.2011 mennessä.

Näytteet tuli kestävöidä välittömästi niiden saavuttua, mikäli laboratorion käyttämä menetelmä edellytti kestävöintiä.

Tulokset pyydettiin palauttamaan 25.2.2011 mennessä. Alustavat tuloslistat toimitettiin osallistujille sähköpostitse viikolla 9 (2011).

2.3.2 Näytteiden homogeenisuus ja säilyvyys

Homogeenisuustestaus tehtiin a-klorofylli-, ammoniumtyppi-, kokonaistyyppi-, kokonaisfosfori- ja sameusmääritysten avulla (liite 3). Pääsääntöisesti homogeenisuustestikriteerit täyttyivät. Rannikkovesinäytteen ammoniumtyppimäärityksessä homogeenisuustestikriteeri oli rajalla, mikä otettiin huomioon pätevyyskriteereitä asetettaessa (Luku 2.5.3).

Huonosti säilyvien analyyttien (a-klorofylli, ammoniumtyppi, fosfaattifosforit ja pH) säilyvyyttä tarkkailtiin säilyttämällä näytteitä vuorokauden ajan kahdessa eri lämpötilassa (4 °C ja 25 °C). Eri lämpötilassa säilytetyistä näytteistä mitattiin a-klorofylli-, fosfaatti- ja ammoniumtyppipitoisuudet sekä pH analysointipäivänä ja tuloksia verrattiin keskenään (liite 4). Säilyvyystestin mukaan synteettisen näytteen A1N ja rannikkoveden B2N ammoniumtyppipitoisuudet ja jokiveden pH-arvo sekä molempien vesinäytteiden a-klorofyllipitoisuudet saattoivat muuttua, jos näytteet lämpenivät kuljetuksen aikana. Säilyvyystestin tulokset otettiin huomioon tuloksia arvioitaessa (Luku 4).

Näytteiden mukana toimitettiin vesinäyte, josta pyydettiin mittaamaan lämpötila heti näytteiden saavuttua. Suurin osa laboratorioista sai näytteet kylminä. Laboratorioden 5, 17, 24 ja 33 saamien näytteiden lämpötila saapumishetkellä oli yli 10 astetta, mutta korkeintaan 13 astetta. Laboratorioden 2, 3 ja 12 saamat pH-näytteet olivat osittain jäässä. Kuljetusolosuhteet ja säilyvyystestin tulokset otettiin huomioon tuloksia arvioitaessa (Luku 4).

2.4 Pätevyyskokeesta annettu palaute

Pätevyyskokeisiin liittyvä palaute on koottu liitteeseen 5. Näytteisiin liittyvä palaute liittyi lähinnä näytteiden viivästymiseen ja pH-näytteiden jääymiseen. Kuljetusolosuhteiden vaikutus näytteisiin on otettu huomioon tuloksia arvioitaessa (Luku 4).

Liitteeseen 5 on koottu myös järjestäjän palaute osallistujille. Järjestäjän palaute liittyy tulosten raportointiin. Kaikki tulokset oli raportoitu pyydetyissä yksiköissä, mutta osa mittaus-epävarmuuksista oli raportoitu absoluuttisina lukuarvoina. Tulosten käsittelyohjelma edellyttää, että mittausepävarmuudet annetaan prosentteina.

2.5 Tulosten käsittely

2.5.1 Harha-arvotestit

Aineiston normaalisuus tutkittiin Kolmogorov-Smirnov-testillä. Tulosaineistosta poistettiin medianista merkitsevästi poikkeavat tulokset Hampel-testillä. Myös robustissa laskennassa poistettiin harha-arvoina tulokset, jotka poikkesivat yli 50 % ensin lasketusta robustista keskiarvosta. Poistolla ei ollut juurikaan vaikutusta robustiin keskiarvoon, mutta se pienensi jonkin verran robustia keskihajontaa. Tulostaulukoissa Hampel-testin harha-arvoiksi tulkitsemat tulokset on merkitty H:lla (liite 8).

Ammoniumtyppi- ja sameusmäärittelyksistä pyydettiin raportoimaan rinnakkaistulokset. Yksittäisen laboratorion rinnakkaistulosten hajontaa (sisäinen hajonta) verrattiin Cochranin testillä kaikkien laboratorioden rinnakkaistulosten keskimääräiseen hajontaan. Cochranin testi hylkää tuloksen normaalia suuremman sisäisen hajonnan perusteella, vaikka z-arvo olisikin hyväksyttävä. Cochranin testin hylkäävät tulokset on merkitty tulostaulukoissa C:llä (liite 8).

Harha-arvotestit ja tulosten tilastollinen käsittely kuvataan tarkemmin Profitest SYKEN verkkosivulta löytyvästä SYKEN pätevyyskokeiden osallistumisohjeesta PK2 (www.ymparisto.fi/syke/proftest).

2.5.2 Vertailuarvo ja sen mittausepävarmuus

Synteettisten näytteiden ammoniumtyppi-, fosfaattifosfori-, kokonaisfosfori-, kokonaistyyppi-, nitriitti+nitraattityppi- ja värimäärittelyksissä vertailuarvoina käytettiin laskennallista pitoisuutta. Muulloin mittaussuureen tavoitearvona käytettiin osallistujien ilmoittamien tulosten robustia keskiarvoa (liite 6). Lopullisessa tulostenkäsittelyssä, kun yksi harha-arvo poistettiin, jokiveden spektrofotometrisellä menetelmällä mitatun värin suuntaa-antavaksi vertailuarvoksi tuli 45,9 mg/l Pt. Ainoastaan 3–5 laboratoriota määritteli värin spektrofotometrisesti, joten vertailuarvoa ei voitu arvioida luotettavasti. Muut vertailuarvot pysyivät samoina kuin alustavissa tuloslistoissa osallistujille ilmoitetut arvot.

Vertailuarvon mittausepävarmuus laskettiin näytteen valmistukseen liittyvien epävarmuustekijöiden avulla, kun vertailuarvona käytettiin laskennallista pitoisuutta. Vastaavasti, kun vertailuarvona käytettiin osallistujien tulosten robustia keskiarvoa, vertailuarvon mittausepävarmuus laskettiin robustin keskihajonnan avulla. Komparaattorin mitta-asteikko ei ole jatkuva ja spektrofotometrisesti määritettyjä värituloksia oli vain 3–5 kpl, joten synteettistä näytettä lukuun ottamatta värin vertailuarvoille ei laskettu epävarmuutta.

Laskennallisen vertailuarvon mittausepävarmuus oli alle 1 % (95 %:n luottamusväli). Tulosaineistosta lasketun vertailuarvon epävarmuus oli pääsääntöisesti alle 5 %, mutta rannikkoveden ammoniumtyypipitoisuuden vertailuarvon mittausepävarmuus oli 10 % ja sameuspitoisuuden 12 %.

2.5.3 Kokonaishajonnan tavoitearvo ja z-arvo

Kokonaishajonnalle asetettuja tavoitearvoja arvioitaessa huomioitiin määritettävien analyttien pitoisuus, homogeenisuus, säilyvyys ja vertailuarvojen mittausepävarmuudet.

Tulosten arviointi tehtiin z-arvon avulla (liite 7). Liitteessä 7 on lisäksi kuvattu tulostaulukoissa esiintyviä lyhenteitä ja käsitteitä. Tarvittaessa jokainen laboratorio voi itse laskea tulokselleen uuden z-arvon käyttäen tavoitehajontana esimerkiksi omaa mittausepävarmuuttaan. Esimerkki z-arvon laskemisesta on esitetty pätevyyskokeiden osallistumisohjeen PK2 liitteessä 3.

Lopullisessa tulostenkäsittelyssä rannikkovesinäytteen B2H pH-määrittelyn kokonaishajonnan tavoitearvoksi asetettiin 0,15 pH-yksikköä (4,1 %), kun se alustavissa tuloslistoissa oli 0,1 pH-yksikköä. Myös jokivesinäytteen N3P fosfaattifosforitulosten tavoitehajonta arvioitiin uudelleen. Kokonaishajonnan tavoitearvoksi asetettiin 15 %, kun se alustavissa tuloslistoissa oli ollut 10 %. Muissa tavoitehajonnoissa ei tapahtunut loppukäsittelyssä muutoksia alustavissa tuloksissa ilmoitettuihin arvoihin.

Vertailuarvon mittausepävarmuuden ja asetetun tavoitehajonnan tulisi täyttää kriteeri $u / s_p \leq 0,3$, missä u on vertailuarvon standardiepävarmuus ja s_p on tavoitehajonta [3]. Tämä kriteeri täyttyi lähes kaikkien määrittelyjen osalta, joten niiden vertailuarvoja voitiin pitää luotettavina. Rannikkoveden B2S sameusmäärittelyssä suhde u / s_p oli 0,6, mikä heikentää tulosten arvioinnin luotettavuutta.

Asetetun kokonaishajonnan luotettavuutta arvioitiin vertaamalla sitä tulosaineiston robustiin keskihajontaan, jonka pitäisi olla pienempi kuin $1,2 \times$ asetettu tavoitehajonta [3]. Tämä kriteeri ei täyttynyt jokiveden N3P fosfaattifosforimäärittelyssä eikä rannikkoveden B2S sameusmäärittelyssä, joten näiden tulosten arviointiin liittyy normaalia suurempi epävarmuus. Homogeenisuustestin perusteella rannikkovesinäytteen B2N ammoniumtyyppitulosten tavoitehajonta olisi pitänyt nostaa 40 %:ksi. Tavoitehajonta pidettiin kuitenkin samana kuin alustavissa tuloslistoissa, sillä molemmat tulosaineiston perusteella lasketut luotettavuuskriteerit täyttyivät. Lisäksi asetettu arviointikriteeri vastasi hyvin osallistujien ilmoittamia mittausepävarmuuksia.

3 TULOKSET JA NIIDEN ARVIOINTI

3.1 Tulokset

Laboratoriokohtaiset tulokset on esitetty liitteessä 8 sekä graafisesti mittausepävarmuuksineen liitteessä 9. Yhteenveto pätevyyskokeen tuloksista on taulukossa 1.

Taulukko 1. Yhteenvedo pätevyyskokeen 1/2011 tuloksista
Table 1. Summary of the proficiency test 1/2011

Analyte	Sample	Unit	Ass. val.	Mean	Mean rob.	Md	SD rob	SD rob, %	Num. of labs	2*Targ SD%	Accepted z-val%
a-chlorophyll	A1K	abs/cm	0,0689	0.069	0.069	0.069	0.002	2,8	21	10	86
	B2K	µg/l	11,4	11.36	11.36	11.40	0.80	7	21	20	100
	N3K	µg/l	25,4	25.15	25.38	25.65	1.58	6,2	20	20	95
Colour-1	A1V	mg/l, Pt	25	23.80	23.67	25.00	3.28	13,9	22	24	100
	B2S	mg/l, Pt	12,5	12.33	12.47	13.00	3.20	25,7	21	48	95
	N3S	mg/l, Pt	35,5	35.46	35.59	35.00	4.50	12,6	24	17	92
Colour-2	A1V	mg/l, Pt	25	29.91	25.49	26.40	1.90	7,5	5	24	80
	B2S	mg/l, Pt	16,3	16.31	16.31	17.00	3.43	21	3		
	N3S	mg/l, Pt	45,9	40.38	45.34	42.50	6.05	13,3	4		
conductivity	A1J	mS/m	9,63	9.63	9.63	9.64	0.24	2,5	30	5	100
	B2H	mS/m	302	301.94	302.00	302.00	5.87	1,9	24	5	100
	N3H	mS/m	13,1	13.10	13.12	13.11	0.21	1,6	29	5	93
N-NH ₄	A1N	µg/l	35,5	35.39	35.53	35.60	2.34	6,6	33	15	94
	B2N	µg/l	7,9	8.38	7.87	8.31	1.53	19,4	24	35	83
	N3N	µg/l	81,7	81.47	81.65	81.10	5.15	6,3	29	15	90
N-NO ₂ +NO ₃	A1N	µg/l	194	194.33	192.45	192.00	6.55	3,4	32	10	84
	B2N	µg/l	404	403.61	404.67	405.20	11.35	2,8	26	10	96
	N3N	µg/l	439	437.72	439.05	441.00	16.62	3,8	29	10	93
Ntot	A1N	µg/l	353	345.43	343.25	345.00	20.38	5,9	31	15	90
	B2N	µg/l	439	441.43	439.05	437.50	14.93	3,4	25	15	92
	N3N	µg/l	849	855.52	849.02	853.00	41.37	4,9	28	15	93
pH	A1H		7,26	7.25	7.26	7.27	0.039	0,5	31	2,8	97
	B2H		7,32	7.31	7.32	7.33	0.13	1,8	25	4,1	96
	N3H		7,68	7.68	7.68	7.69	0.080	1	29	2,6	97
P-PO ₄	A1P	µg/l	21	20.74	20.54	20.50	1.15	5,6	29	10	86
	B2P	µg/l	63,7	63.97	63.69	63.80	3.51	5,5	25	10	84
	N3P	µg/l	14,3	14.07	14.29	14.00	1.52	10,6	27	15	81
Ptot	A1P	µg/l	31	29.99	30.01	29.90	1.99	6,6	31	10	90
	B2P	µg/l	79,8	80.58	80.40	80.65	4.66	5,8	26	10	85
	N3P	µg/l	21	21.06	21.03	21.00	1.08	5,2	28	10	89
Turbidity	A1S	FNU	3,28	3.25	3.28	3.26	0.22	6,8	27	15	85
	B2S	FNU	1,51	1.50	1.51	1.43	0.35	23,3	22	20	68
	N3S	FNU	3,84	3.84	3.84	3.82	0.19	4,9	26	15	96

Ass. val.	Vertailuarvo (<i>the assigned value</i>)
Mean	Keskiarvo (<i>the mean value</i>)
Mean rob	Robusti keskiarvo (<i>the robust mean value</i>)
Md	Mediaani (<i>the median</i>)
SD rob	Robusti keskihajonta (<i>the robust standard deviation</i>)
SD rob, %	Robusti keskihajonta prosentteina (<i>the robust standard deviation as percents</i>)
Num. of labs	Määrittelyn tehneiden laboratoriorien lukumäärä (<i>number of participants</i>)
2*Targ SD%	Kokonaishajonnan tavoitearvo 95 %:n luottamusvälillä (<i>the total standard deviation for for proficiency assessment at 95 % confidence interval</i>)
Accepted z-val%	Niiden tulosten osuus (%), joissa $ z \leq 2$, <i>The results (%), where $z \leq 2$.</i>

Tulosten robusti keskihajonta oli alle 5 % kaikissa nitriitti+nitraatti-, pH- ja sähkönjohtavuusmäärittelyissä. Myös synteettisen näytteen a-klorofylli-, rannikkoveden ja jokiveden kokonaistyyppi sekä jokiveden sameustulosten robustit keskihajonnat olivat alle 5 %. Muulloin tulosten hajonta oli alle 11 %, paitsi rannikkoveden ammoniumtyppimäärittelyssä hajonta oli 19 % ja sameusmäärittelyissä 23 %. Taulukossa 1 on myös värituloksille lasketut hajonnat, mutta niiden tarkastelu ei ole mielekästä, sillä komparaattorin väriasteikko ei ole jatkuva.

Ammoniumtyppi- ja sameusmäärittelyistä pyydettiin rinnakkaistulokset. Yhteenvedo rinnakkaismäärittelysten tuloksista on taulukossa 2.

Taulukko 2. Yhteenveto rinnakkaismääritysten tuloksista (ANOVA-tilasto)**Table 2. Summary of the replicate determinations (ANOVA-statistics)**

Analyte	Sample	Unit	Ass. val.	Mean	Md	sw	sb	st	sw %	sb %	st %	2* Targ SD %	Num of labs	Accepted. z-val %
N-NH ₄	A1N	µg/l	35,5	35,39	35,49	0,6468	2,441	2,525	1,8	6,9	7,1	15	32	94
	B2N	µg/l	7,9	8,381	8,1	0,4603	2,142	2,191	5,5	26	26	35	24	83
	N3N	µg/l	81,7	81,47	81,1	0,8342	5,477	5,54	1	6,7	6,8	15	29	86
Turbidity	A1S	FNU	3,28	3,258	3,265	0,07457	0,2672	0,2774	2,3	8,2	8,5	15	27	81
	B2S	FNU	1,51	1,508	1,43	0,04952	0,3427	0,3462	3,3	23	23	20	22	68
	N3S	FNU	3,84	3,847	3,83	0,04026	0,1735	0,1781	1	4,5	4,6	15	26	96

Ass. val. - assigned value, Md - median, sw - repeatability standard error, sb - standard error between laboratories, st - reproducibility standard error

Tulosten hajonta laboratorioiden sisällä (s_w) kuvaa määrittäjätoistettavuutta ja tulosten hajonta laboratorioiden välillä (s_b) kuvaa määrittäjäuusittavuutta. Laboratorioiden välinen hajonta (s_b) oli 3-7 kertaa suurempi kuin laboratorioiden sisäinen hajonta (s_w).

3.2 Analyysimenetelmät

Pätevyyskokeeseen osallistuneiden laboratorioiden käyttämät menetelmät on esitetty liitteessä 10.1. Eri menetelmillä saatujen tulosten keskiarvoja ja hajontoja verrattiin tilastollisesti (liitteet 10.1 ja 10.2). Vertailu tehtiin, mikäli menetelmää käyttäneitä laboratorioita oli vähintään kolme.

a-klorofylli

Suurin osa laboratorioista määrittäjä a-klorofyllin standardin SFS 5772 mukaisesti. Ainoastaan kaksi laboratorioita käytti muuta menetelmää rannikkovesinäytteen B2K analysoinnissa. Toinen näistä käytti spektrofotometristä ja toinen fluorometristä sovellusta. Tilastollista vertailua menetelmien välillä ei voitu tehdä, mutta graafisen kuvaajan perusteella merkittävää eroa eri menetelmillä saaduissa tuloksissa ei ollut (liite 10.3).

Ammoniumtyppi

Suurin osa laboratorioista (yli 70 %) määrittäjä ammoniumtypen manuaalisella indofenolisimenetelmällä (SFS 3032). Kuusi laboratorioita käytti vastaavaa automaattista menetelmää (SFS-EN 11732). Yksi laboratorio käytti valmisputkimenetelmää (Menetelmä 3) ja yksi laboratorio Kjeldahl-tislausta (Menetelmä 4). Muissa menetelmissä oli mainittu salisylaattimenetelmän Aquakem-sovellus sekä standardin SFS-EN 11732 Aquakem-sovellus. Menetelmävertailussa ei todettu tilastollisia eroja eri menetelmien välillä.

Kokonaistyyppi

Kokonaistyyppimäärittäjäyksessä yli 60 % käytti standardiin SFS-EN ISO 11905 perustuvaa CFA- tai FIA-menetelmää (Menetelmä 1). Kaksi laboratorioita käytti standardia SFS 5505 tai vastaavaa modifioitua Kjeldahl-menetelmää (Menetelmä 2). Modifioitua Kjeldahl-menetelmää (Menetelmä 3) käytti kaksi laboratorioita. Muita menetelmiä käytti näytteestä riippuen 5-7 laboratorioita. Muissa menetelmissä oli mainittu standardiin SFS-EN ISO 13395 perustuva FIA-menetelmä, persulfaatti-hapetus + IC-määrittäjä sekä kumottuun standardiin SFS 3031 perustuva Aquakem-sovellus ja FIA-menetelmä. Menetelmävertailussa ei todettu tilastollisia eroja eri menetelmien välillä.

Nitraatti- ja nitriittityypin summa

Nitriitti- ja nitraattityypin määrittäjäyksessä yleisin (60 %) oli standardimenetelmä SFS-EN ISO 13395 (Menetelmä 2). Neljä laboratorioita käytti standardimenetelmää SFS 3029 (Menetelmä 1), yksi laboratorio Cd-pelkistykseen perustuvaa Aquakem-sovellusta (Menetelmä 3) ja kolme laboratorioita hydratsiinipelkistykseen perustuvaa Aquakem-sovellusta. IC-menetelmää käytti kolme laboratorioita sekä kolme laboratorioita määrittäjä nitriitin spektrofotometrisesti ja nitraatin IC-laitteella. Menetelmävertailussa rannikkovesinäytteestä B2N Menetelmällä 1 saatiin merkitsevästi pienempiä tuloksia kuin Menetelmällä 2 (Liite 10.2). Ero on tilastollisesti merkitse-

vä, mutta pienempi kuin kummankin määrittelyn mittausepävarmuus (Liite 10.3).

Fosfaattifosfori

Fosfaattifosforimäärittelyssä lähes puolet käytti kumottua standardia SFS 3025 (Menetelmä 2). Kolme laboratoriota käytti standardia SFS-EN ISO 6878 (Menetelmä 1) ja seitsemän laboratoriota vastaavaa automaattista menetelmää SFS-EN ISO 15681 (Menetelmä 3). Kolme laboratoriota käytti Aquakem-laitteelle sovellettua ammoniummolybdaattimenetelmää (Menetelmä 4). Muissa menetelmissä oli mainittu ainoastaan DIN EN 1189, joka ei ole enää standardimenetelmä. Standardi EN ISO 6878 kumosi standardin EN 1189 jo vuonna 2004 ja sen jälkeen kaikki siihen perustuvat kansalliset standardit on pitänyt kumota puolen vuoden sisällä. Tilastollisessa menetelmätarkastelussa Menetelmällä 1 saatiin jokivesinäytteestä N3P suurempia fosfaattifosforituloksia kuin Menetelmällä 2 (Liitteet 10.2 ja 10.3). Menetelmää 3 käytti kolme laboratoriota ja yhden laboratorion tulos oli Hampel-testin mukaan harha-arvo, joten tässä tilastollisesti todettu menetelmien välinen ero saattaa johtua yksittäisestä harha-arvosta.

Kokonaisfosfori

Kokonaisfosforimäärittelyssä käytettiin yleisimmin kumottua standardia SFS 3036 (Menetelmä 2). Neljä laboratoriota käytti standardia SFS-EN ISO 6878 (Menetelmä 1) ja kuusi laboratoriota vastaavaa automaattista menetelmää SFS-EN ISO 15681 (Menetelmä 3). Neljä laboratoriota käytti Aquakem-laitteelle sovellettua ammoniummolybdaattimenetelmää (Menetelmä 4). Muissa menetelmissä oli mainittu standardimenetelmä ISO 11885 (ICP-MS-menetelmä) sekä SFS EN 1189, joka on kumottu v. 2004. Tilastollisessa menetelmävertailussa Menetelmällä 2 saatiin sekä rannikkovesinäytteestä B2P että jokivesinäytteestä N3P merkitsevästi suurempia kokonaisfosforituloksia kuin Menetelmällä 4. Jokivesinäytteestä N3P myös Menetelmällä 3 saatiin tilastollisesti merkitsevästi pienempiä tuloksia kuin Menetelmällä 2 (Liite 10.2). Menetelmien väliset erot ovat alle 7 %, mikä on pienempi kuin menetelmien mittausepävarmuudet (Liite 10.3).

pH

Noin 60 % mittasi pH-arvon yleiselektrodilla ja 40 % vähäionisille vesille tarkoitettulla elektrodilla. Menetelmävertailussa ei todettu elektrodien välillä tilastollisesti merkitseviä eroja.

Sameus.

Lähes kaikki käyttivät sameusmäärittelyssä standardimenetelmää SFS-EN ISO 7027. Näytteestä riippuen 3–5 laboratoriota käytti kumottua standardia SFS-EN 27027. Menetelmävertailussa ei todettu tilastollisesti merkitseviä eroja.

Sähkönjohtavuus

Kaikki määrittivät sähkönjohtavuuden standardimenetelmän SFS EN 27888 mukaisesti.

Väri

Värimäärittelyssä menetelmävertailu tehtiin komparaattorilla ja spektrofotometrillä mitattujen tulosten kesken keskiarvoja vertaamalla. Menetelmien välille ei saatu tilastollisesti merkitseviä eroja.

3.3 Osallistujien tulosten mittausepävarmuudet

Mittausepävarmuuden ainakin osalle tuloksistaan ilmoitti 94 % osallistujista. Raportoidut mittausepävarmuudet vaihtelivat, mutta yleensä ne olivat suhteellisen realistisia (Taulukko 3).

Taulukko 3. Osallistujien ilmoittamien laajennettujen mittausepävarmuuksien vaihteluväli

Table 3. The range of the expanded measurement uncertainties for each analyte reported by the participants

Analyytti <i>Analyte</i>	Laajennettun mittausepävarmuuden vaihteluväli, % <i>The range of the expanded measurement uncertainties, %</i>	
	Rannikkovesi <i>Coastal water</i>	Jokivesi <i>River water</i>
a-klorofylli <i>a chlorophyll</i>	7,7–30	8–30
Väri-1 <i>Colour-1</i>	5–50	5–40
Väri-2 <i>Colour-2</i>	12,5–20	18,2–20
N _{NH4}	9–40	7–25
N _{NO2+NO3}	5–20	5–20
N _{tot}	5–25	5–35
P _{PO4}	5–25	6–27
P _{tot}	5–22	5–22
pH	1–5	1–6
Sameus <i>Turbidity</i>	7–37	5–20
Sähkönjohtavuus <i>Conductivity</i>	2–10	3–13

Yleisimmin (yli 30 %) mittausepävarmuuden arviointi tehtiin laadunohjauksessa käytettävän X-kortin ja luonnonnäytteiden rinnakkaismääritysten tulosten (R- tai r %-kortin) tulosten hajonnan avulla. Lähes yhtä yleinen menettely (27 %) oli validointitulosten ja sisäisestä laadunohjauksesta saadun tulosaineiston perusteella tehty arvio. Epävarmuuden määrittäminen ei vaikuttanut epävarmuuden suuruuteen (liite 11), vaan samaa arviointitapaa käytettäessä epävarmuuden suuruus vaihteli yleensä yhtä paljon kuin eri arviointitapaa käytettäessä. Ainoastaan nitriitti+nitraattityppimäärityksille sisäisen laadunohjauksen ja pätevyyskoetulosten avulla tehdyt epävarmuusarviot ovat hyvin tasaisia.

4 PÄTEVYYDEN ARVIOINTI

Pätevyyden arviointi tehtiin z-arvon avulla. Spektrofotometrisesti määritettyjen rannikkoveden ja jokiveden värituloksia ei voitu arvioida, sillä tuloksia oli alle 6. Värimäärityksessä tulosten sallittiin poiketa vertailuarvosta 5 mg/l Pt, pH-määrityksessä 0,2–0,3 pH-yksikköä ja muissa määrityksissä 5–35 %, jolloin arvioidussa tulosaineistossa hyväksyttäviä tuloksia oli 91 %. Akkreditoituna ilmoitetuista tuloksista hyväksyttäviä oli 91 % ja ei-akkreditoituista 85 % [12].

Numeeriset ja graafiset z-arvot on esitetty määrittämis- ja näytekohtaisesti liitteen 8 laboratoriokohtaisissa tulostaulukoissa. Liitteessä 12 on esitetty yhteenveto laboratorioiden tulosten z-arvoista.

a-klorofylli

Klorofyllimäärityksessä hyväksyttäviä tuloksia oli 94 %, kun tulosten sallittiin poiketa vertailuarvosta synteettisessä näytteessä 10 % ja luonnonvesissä 20 %. Edellisessä vertailussa hyväksyttäviä klorofyllituloksia oli 88 % [4].

Typpiyhdisteet

Ammoniumtyypituloksista hyväksyttäviä oli 89 %, kun tulosten sallittiin poiketa vertailuarvosta rannikkovesinäytteessä 35 % ja muissa näytteissä 15 %. Nitraatti+nitriittityypimäärityksessä tulosten sallittiin poiketa vertailuarvosta 10 %, jolloin hyväksyttäviä tuloksia oli 91 %. Vastaavasti kokonaistyyppitulosten sallittiin poiketa vertailuarvosta 15 %, jolloin hyväksyttäviä tuloksia oli 92 %. Edellisessä luonnonvesivertailussa hyväksyttäviä ammoniumtyypituloksia oli 90 %, hyväksyttäviä nitraatti+nitriittityypituloksia 85 % ja hyväksyttäviä kokonaistyyppituloksia 93 % [5].

Fosforiyhdisteet

Rannikkovesinäytteen fosfaattifosforituloksissa sallittiin 15 %:n poikkeama vertailuarvosta ja kaikissa muissa fosfaatti- ja kokonaisfosforituksissa sallittiin 10 %:n poikkeama vertailuarvosta. Tällöin hyväksyttäviä fosfaattifosforituloksia oli 84 % ja hyväksyttäviä kokonaisfosforituloksia oli 88 %. Edellisessä luonnonvesivertailussa hyväksyttäviä fosfaattifosforituloksia oli 83 % ja hyväksyttäviä kokonaisfosforituloksia 78 % [5].

pH-arvo

Rannikkovesinäytteen pH-arvon sallittiin poiketa vertailuarvosta 0,3 pH-yksikköä ja muiden näytteiden pH-arvo sai poiketa vertailuarvosta 0,2 pH-yksikköä. Tällöin hyväksyttäviä tuloksia oli 97 %. Edellisessä luonnonvesivertailussa hyväksyttäviä pH-tuloksia oli 94 % [5].

Sameus

Sameustulosten sallittiin poiketa vertailuarvosta 15 % (synteettinen näyte ja järvivesi) ja 20 % (rannikkovesi), jolloin hyväksyttäviä tuloksia oli 83 %. Edellisessä vastaavassa vertailussa hyväksyttäviä tuloksia oli 88 % [6].

Sähkönjohtavuus

Sähkönjohtavuustulosten sallittiin poiketa vertailuarvosta 5 %, jolloin hyväksyttäviä tuloksia oli 98 %. Edellisessä vastaavassa vertailussa hyväksyttäviä tuloksia oli 90 % [5].

Väri

Värituloksen sallittiin poiketa vertailuarvosta 5 mg/l Pt, jolloin komparaattorilla mitatuista tuloksista oli hyväksyttäviä 96 % ja spektrofotometrillä mitatuista tuloksista 80 % (synteettinen näyte). Rannikkovesinäytteen värin määrittämiin spektrofotometrillä kolme laboratoriot ja jokivesinäytteen värin neljä laboratoriot. Pienestä tulosaineistosta johtuen vertailuarvoja ei voitu luotettavasti määrittää, joten myöskään tulosten arviointia ei tehty. Edellisessä vastaavassa vertailussa hyväksyttäviä komparaattorilla määritettyjä värituloksia oli 85 % ja kaikki synteettisestä näytteestä spektrofotometrisesti määritetyt väritulokset olivat hyväksyttäviä [6].

Kuljetusolosuhteiden vaikutus tuloksiin

Säilyvyydestin mukaan näytteiden pH-arvo sekä a-klorofylli- ja ammoniumtyypipitoisuus saattoivat muuttua, jos näytteet lämpenivät kuljetuksen aikana. Pääsääntöisesti laboratoriot saivat näytteet kylminä. Laboratoriot 5, 17, 24 ja 33 saivat näytteet hiukan lämmenneinä (lämpötila 10–13 °C).

Laboratoriot 1, 17, 20 ja 29 saivat näytteet vasta lähetyspäivää seuraavana päivänä ja laboratorion 29 näytteet olivat olleet matkahuollossa huonelämpötilassa yön yli.

Laboratoriot 2, 3 ja 12 saivat pH-näytteet osittain jäässä, mutta näiden osallistujien kaikki pH-tulokset olivat hyväksyttäviä. Samoin laboratorioden 1, 5, 17, 20 ja 33 kaikki a-klorofylli-, ammo-

niumtyppi- ja pH-tulosten z-arvot olivat hyväksyttäviä. Laboratorion 20 näytteen A1K a-klorofyllituloksen z-arvo oli 77, mutta poikkeaman syy ei selity pelkästään näytteen lämpenemisellä. Laboratorion pH-arvojen z-arvot olivat 0, -2,5 ja -3,0 ja näytteiden lämpeneminen on voinut muuttaa näytteiden erityisesti näytteen N3H pH-arvoa (Liite 4).

Näytteen esikäsittelyn vaikutus tuloksiin

Typpinäytteet oli kestäväily SYKEssä ja kaikki muut näytteet lähetettiin kestäväilymättöminä. Osallistujien tuli kestäväilyä näytteet heti niiden saavuttua, mikäli laboratorionnormaalikäytäntö sitä edellytti. Kestäväily ja muu näytteiden esikäsittely tuli raportoida tuloslomakkeella. Ainoastaan yksi laboratorio kestäväily näytteet rikkipapolla välittömästi niiden saavuttua kokonaistyyppi- ja nitraatti+nitriittityppimäärityksiä varten. Viisi laboratoriota kestäväily näytteet typpipapolla tai rikkipapolla kokonaisfosforimääritystä varten ja yksi laboratorio kestäväily fosfaattifosforinäytteet. Kaikki kestäväilyistä näytteistä määritetyt tulokset olivat hyväksyttäviä eikä niissä ollut havaittavissa systemaattista eroa muihin tuloksiin. Yksi laboratorio suodatti näytteet 0,4 µm:n kalvosuodattimella ennen fosfaattifosforimääritystä. Laboratorion fosfaattifosforitulosten z-arvot olivat kaikki negatiivisia ja rannikkovesinäytteen B2P fosfaattifosforitulos oli kyseenalainen ($z > 2$). Näytteiden suodattamisella on voinut olla vaikutusta niiden fosfaattifosforituloksiin.

5 YHTEENVETO

Profest SYKE järjesti luonnonvesiä analysoiville laboratorioille pätevyyskokeen helmikuussa 2011. Pätevyyskokeessa määritettiin a-klorofylli, ravinteet, pH sameus, sähkönjohtavuus ja väri luonnonvesistä. Pätevyyskokeeseen osallistui yhteensä 35 laboratoriota.

Mittausuureen vertailuarvona käytettiin analyysin laskennallista pitoisuutta tai osallistujien tulosten robustia keskiarvoa. Vertailuarvolle laskettiin mittausepävarmuus ja 95 % luottamusvälillä epävarmuus oli pääosin alle 5 %. Rannikkoveden ammoniumtyyppipitoisuuden ja jokiveden fosfaatti-fosforipitoisuuden vertailuarvojen mittausepävarmuudet olivat välillä 5–10 % ja rannikkoveden sameuden vertailuarvon mittausepävarmuus oli 12 %.

Pätevyyden arviointi tehtiin z-arvon avulla ja värimääritystä lukuun ottamatta tulosten sallittiin poiketa vertailuarvosta pH-määrityksessä 0,2–0,3 pH-yksikköä, värimäärityksessä 5 mg/l, Pt ja muissa määrityksissä 5–35 %. Spektrofotometrisesti määritettyjen rannikkoveden ja jokiveden värituloksia ei voitu arvioida, sillä tuloksia oli alle 6. Arvioidussa tulosaineistossa hyväksyttäviä tuloksia oli 91 %.

6 SUMMARY

The Proftest SYKE carried out the proficiency test (PT) for analysis of *a* chlorophyll, colour, conductivity, N_{NH_4} , $N_{NO_3+NO_2}$, N_{tot} , P_{PO_4} , P_{tot} , pH and turbidity in natural waters in February 2011. One artificial sample, one river water sample and one coastal water sample were distributed. In total, 35 laboratories participated in this PT.

The mean value, the standard deviation and the relative standard deviation were calculated after rejection of the outliers according to the Hampel test. Also a few results were rejected before the robust statistic calculation.

Either the theoretical concentration or the robust mean of the results reported by the participants was chosen to be the assigned value for the measurand (Appendix 6). The uncertainty for the assigned value was estimated at the 95 % confidence interval and it generally was lower than 5 % and in some cases between 5–12 %.

The performance evaluation was carried out by using the z scores. The target value for the total deviation used for calculation of the z scores was estimated on basis of the type of the sample, the concentration of the analyte, the results of homogeneity testing and the uncertainties of the assigned values. The calculated z scores with the results are presented in Appendix 8 and the summary of z scores in Appendix 12.

The results of each participant are presented in Appendix 8 and the summary of the results is presented in Table 1.

In this proficiency test 91 % of the data was regarded to be satisfactory when the result was accepted to deviate from assigned value 5 mg/l Pt in the colour determination, from 0.2 to 0.3 pH unit in the pH determination and from 5 to 35 % in the other determinations.

KIRJALLISUUS

- 1 SFS-EN ISO 17043, 2010. Conformity assessment – General requirements for Proficiency Testing.
- 2 ISO 13528, 2005. Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons.
- 3 Thompson, M., Ellison, S. L. R., Wood, R., 2006. The International Harmonized Protocol for the Proficiency Testing of Analytical Chemistry laboratories (IUPAC Technical report). Pure Appl. Chem. 78: 145-196 (<http://www.iupac.org/publications/pac/2006/pdf/7801x0145.pdf>).
- 4 Korhonen, K., Järvinen, O., Näykki, T., Leivuori, M., Tervonen, K., Lanteri, S. ja Ilmakunnas, M. 2010. Laboratorioiden välinen pätevyyskoe 4/2010 Klorofylli a, saliniteetti, SiO₂ ja TOC luonnonvesistä. Suomen ympäristökeskus. Suomen ympäristökeskuksen raportteja 11 / 2010. ISBN 978-952-11-3775-4 (PDF), 45 s. www.ymparisto.fi/syke/proftest > Raportoidut pätevyyskokeet.
- 5 Korhonen, K., Näykki, T., Järvinen, O., Leivuori, M., Tervonen, K., Ilmakunnas, M. ja Lanteri, S. 2010. Laboratorioiden välinen pätevyyskoe 1/2010 Alkaliniteetti, ravinteet, pH ja sähkönjohtavuus luonnonvesistä. Suomen ympäristökeskus. Suomen ympäristökeskuksen raportteja 9 / 2010. ISBN 978-952-11-3754-9 (PDF), 83 s. www.ymparisto.fi/syke/proftest > Raportoidut pätevyyskokeet.
- 6 Korhonen, K., Näykki, T., Järvinen, O., Tervonen, K., Lanteri, S. ja Ilmakunnas, M. 2009. Laboratorioiden välinen pätevyyskoe 1/2009 a-klorofylli, BOD₇, COD_{Mn}, ravinteet, sameus, TOC ja väri luonnonvesistä. Suomen ympäristökeskus. Suomen ympäristökeskuksen raportteja 14 / 2009. ISBN 978-952-11-3445-6 (PDF), 66 s. www.ymparisto.fi/syke/proftest > Raportoidut pätevyyskokeet

PÄTEVYYSKOKEESEEN SYKE 1/2011 OSALLISTUNEET LABORATORIOT

Participants in the proficiency test SYKE 1/2011

Etelä- Pohjanmaan ELY-keskus, Vaasa
Etelä-Pohjanmaan Vesitutkijat Oy, Ilmajoki
FCG Finnish Consulting Group Oy, Helsinki
HSY Vesi, Helsinki
Hyvinkään kaupunki, elintarvike- ja ympäristölaboratorio, Hyvinkää
Jyväskylän yliopisto, Ympäristöntutkimuskeskus, Jyväskylä
Kainuun elintarvike- ja ympäristölaboratorio, Kajaani
KCL Kymen Laboratorio Oy, Kuusankoski
Kokemäenjoen vesistön vesiensuojeluyhdistys ry, Tampere
Lapin Vesitutkimus Oy, Rovaniemi
Lounais-Suomen vesi- ja ympäristötutkimus Oy, Turku
Länsi-Uudenmaan vesi ja ympäristö ry, Lohja
Maintpartner Oy, Laboratorio- ja ympäristöpalvelut, Kokkola
Metsäntutkimuslaitos, Muhos
Metsäntutkimuslaitos, Rovaniemi
MetropoliLab, Helsinki
Nab Labs Oy, Oulu
Neste Oil Oyj Tutkimus ja Teknologia HSE, Porvoo
Ramboll Analytics Oy, Lahti
Rauman kaupunki, ympäristölaboratorio, Rauma
Rauman Vesi, Rauma
Saimaan Vesi- ja Ympäristötutkimus Oy, Lappeenranta
Savo-Karjalan Ympäristötutkimus Oy, Kuopio
Seinäjoen elintarvike- ja ympäristölaboratorio, Seinäjoki
SGS Inspection Services Oy, Kotka
SYKE Laboratoriot, Helsinki
SYKE Laboratoriot, Oulu
SYKE Merikeskus, Helsinki
Tvärminnen eläintieteellinen asema, Hanko
UPM-Kymmene Oyj, Pietarsaari
Vaasan kaupungin ympäristölaboratorio, Vaasa
Viljavuuspalvelu Oy/ Savolab, Mikkeli
Yara Suomi Oy, Uusikaupunki
Zavod za zdravstveno varstvo, Koper, Slovenia
Ålands Miljö- och hälsoskyddsmyndighet Laboratoriet, Jomala

NÄYTTEIDEN VALMISTUS

Preparation of samples

Näyte		γ_{25} mS/m	pH	Klorofylli a abs/cm	Klorofylli a $\mu\text{g/l}$	P_{PO_4} $\mu\text{g/l}$	P_{tot} $\mu\text{g/l}$	N_{tot} $\mu\text{g/l}$	$\text{N}_{\text{NO}_2+\text{NO}_3}$ $\mu\text{g/l}$	N_{NH_4} $\mu\text{g/l}$
A1J	Lisäys mS/m	KCl 8								
	Vertailuarvo	9,63								
A1H	Lisäys		Na_2HPO_4 / KH_2PO_4 7,25							
	Vertailuarvo		7,26							
B2H	Pohjapitoisuus	301	6,9							
	Vertailuarvo	302	7,32							
N3H	Pohjapitoisuus	13,1	7,1							
	Vertailuarvo	13,1	7,68							
A1K	Lisäys mg/l			a chlorophyll 2 mg / 1,6 litraan etanolia						
	Vertailuarvo			0,0689						
B2K	Pohjapitoisuus				Rannikkovesi, johon lisättiin SYKEN laboratoriossa kasvatettua leväuspensiota.					
	Vertailuarvo				11,4					
N3K	Pohjapitoisuus				Järvivesi, johon lisättiin SYKEN laboratoriossa kasvatettua leväuspensiota.					
	Vertailuarvo				25,4					
A1P	Lisäys $\mu\text{g/l}$					KH_2PO_4	Na- glysero- fosfaatti			
	Vertailuarvo					21 21	31 31			
B2P	Pohjapitoisuus					53	71			
	Vertailuarvo					63,7	79,8			
N3P	Pohjapitoisuus					8	26			
	Lisäys $\mu\text{g/l}$					10	-			
	Vertailuarvo					14,3	21			
A1N	Lisäys $\mu\text{g/l}$							Na_2EDTA 353	NaNO_3 194	NH_4Cl 33
	Vertailuarvo							353	194	35,5
B2N	Pohjapitoisuus							4200	2230	980
	Laimennos							1:10	1:10	1:10
	Vertailuarvo							439	404	7,9
N3N	Pohjapitoisuus							805	432	< 2
	Lisäys $\mu\text{g/l}$							-	-	55
	Vertailuarvo							849	439	81,7

NÄYTTEIDEN VALMISTUS

Preparation of samples

Näyte		Väri mg/l Pt	Sameus FNU
A1V	Lisäys mS/m	Platina- koboltti- kloridi 25	
	Vertailuarvo	25/25	
A1S	Lisäys		HACH Formazin Turbidity Standard 3,7
	Vertailuarvo		3,28
B2S	Pohjapitoisuus	15	2,0
	Vertailuarvo	12,5/16,3	1,51
N3S	Pohjapitoisuus	35	2,8
	Lisäys FNU	-	2,0
	Vertailuarvo	35,5/40,4	3,84

NÄYTTEIDEN HOMOGEENISUUDEN TESTAUS

Testing of homogeneity

Analyytti/näyte Analyte/Sample	Pitoisuus Concentration μg/l or FNU	s _p %	s _p	s _a	s _a /s _p	Onko s _a /s _p < 0,5?	s _{bb}	s _{bb} ²	c	Onko s _{bb} ² < c?
N _{NH4} /B2N	6,54	17,5	1,144	0,152	0,133	On	0,559	0,31	0,28	Ei
N _{NH4} /N3N	76,64	7,5	5,748	0,392	0,068	On	1,881	3,54	6,19	On
N _{tot} /B2N	409,2	7,5	30,69	14,50	0,473	On	8,373	70,1	433	On
N _{tot} /N3N	798,2	7,5	59,87	25,21	0,421	On	14,55	212	1442	On
P _{tot} /B2P	78,88	5	3,944	0,331	0,084	On	0,560	0,31	2,95	On
P _{tot} /N3P	20,52	5	1,026	0,100	0,097	On	0,122	0,02	0,20	On
Sameus/B2S	1,86	5	0,186	0,023	0,121	On	0,011	0,0001	0,007	On
Sameus/N3S	3,98	3,75	0,299	0,025	0,084	On	0,013	0,0002	0,017	On

Analyytti/näyte Analyte/sample	Pitoisuus Concentration	s _p	0,5 · s _p	Keskihajonta (s _{bb}) Standard deviation	Onko s _{bb} < 0,05?
pH/ B2H	7,38	0,15	0,075	0,0631	On
pH/ N3H	7,67	0,1	0,05	0,0299	On

Analyytti/näyte Analyte/sample	Pitoisuus Concentration μg/l	s _p	0,5 · s _p	Keskihajonta (s _{bb}) Standard deviation	Onko s _{bb} < 0,05?
a-klorofylli /B2K	12,5	5	0,625	0,163	On
a-klorofylli /N3K	28,12	5	1,406	0,244	On

- s_p% = arvioinnissa käytetty hajonta prosentteina (tavoitehajonta)
(standard deviation for proficiency assessment as percent)
- s_p = tavoitehajonta, kokonaishajonnan tavoitearvo/2
(standard deviation for proficiency assessment, total standard deviation/2)
- s_a = analyttinen hajonta, tulosten keskihajonta osanäytteessä
(analytical deviation, standard deviation of the results in a sub sample)
- s_{bb} = osanäytteiden välinen hajonta, eri osanäytteistä saatujen tulosten keskihajonta
(between-sample deviation, standard deviation of results between sub samples)
- c = $F1 \cdot s_{all}^2 + F2 \cdot s_a^2$

missä:

- s_{all}² = $(0,3 \cdot s_t)^2$
- F1 = 2,01 kun osanäytteiden lukumäärä on 8 (2.01 when the number of sub samples is 8)
- F2 = 1,25 kun osanäytteiden lukumäärä on 8 (1.25 when the number of sub samples is 8)

Johtopäätös: Homogeenisuustestin kriteerit täyttyivät pääosin. Rannikkovesinäytteen B2N ammoniumtyypimäärityksessä homogeenisuustestikriteeri on rajalla, mikä otettiin huomioon arviointikriteereitä asetettaessa. Ammoniumtyypituloksista pyydettiin rinnakkaistulokset.

Conclusion: The homogenous criteria mainly fulfilled. Because of the low concentration of ammonium nitrogen in coastal water the homogenous criteria was on the border and this was taken into accounts in the performance evaluation. Ammonium nitrogen results were asked to report as duplicate results.

NÄYTTEIDEN SÄILYVYYDEN TESTAUS

Testing of stability

Näytteet toimitettiin 15.2.2011 ja ne olivat perillä pääsääntöisesti samana päivänä.

Näytteiden analysointiajankohdat olivat seuraavat:

a-klorofylli, pH, sähkönjohtavuus, N_{NH_4} , $N_{NO_3+NO_2}$, P_{PO_4} , väri, sameus 17.2.2011
 N_{tot} , P_{tot} 25.2.2011 mennessä

Säilyvyys testattiin pH-, N_{NH_4} -, P_{PO_4} - ja a-klorofyllinäytteistä, jotka analysoitiin lähetysajankohtana ja määritysajankohtana (säilytys kahdessa eri lämpötilassa). Tarkastelu tehtiin vertaamalla kahdessa eri lämpötilassa säilytettyjen näytteiden pitoisuuksia.

pH

Näyte	Tulos			Näyte	Tulos			Näyte	Tulos		
Pvm.	15.2.	17.2. (25 °C)	17.2. (4 °C)	Pvm.	15.2.	17.2. (25 °C)	17.2. (4 °C)	Pvm.	15.2.	17.2. (25 °C)	17.2. (4 °C)
A1H	7,259	7,252	7,258	B2H	7,305	7,362	7,380	N3H	7,645	7,648	7,695
D	0,005				0,017				0,047		
0,3·s _p	0,03				0,045				0,03		
	D < 0,3 · s_p YES				D < 0,3 · s_p YES				D < 0,3 · s_p NO		

N_{NH_4}

Näyte	Tulos, µg/l			Näyte	Tulos, µg/l			Näyte	Tulos, µg/l		
Pvm.	15.2.	17.2. (25 °C)	17.2. (4 °C)	Pvm.	15.2.	17.2. (25 °C)	17.2. (4 °C)	Pvm.	15.2.	17.2. (25 °C)	17.2. (4 °C)
A1N	35,40	35,86	34,37	B2N	9,76	7,04	10,39	N3N	78,49	76,67	77,62
D	1,495				3,355				0,950		
0,3·s _p	0,773				0,545				1,164		
	D < 0,3 · s_p NO				D < 0,3 · s_p NO				D < 0,3 · s_p YES		

P_{PO_4}

Näyte	Tulos, µg/l			Näyte	Tulos, µg/l			Näyte	Tulos, µg/l		
Pvm.	15.2.	17.2. (25 °C)	17.2. (4 °C)	Pvm.	15.2.	17.2. (25 °C)	17.2. (4 °C)	Pvm.	15.2.	17.2. (25 °C)	17.2. (4 °C)
A1P	20,17	20,985	21,135	B2P	62,045	63,770	63,320	N3P	13,270	12,895	12,670
D	0,150				0,450				0,225		
0,3·s _p	0,317				0,950				0,285		
	D < 0,3 · s_p YES				D < 0,3 · s_p YES				D < 0,3 · s_p YES		

a-klorofylli

Näyte	Tulos, abs/cm			Näyte	Tulos, µg/l			Näyte	Tulos, µg/l		
Pvm.	15.2.	17.2. (25 °C)	17.2. (4 °C)	Pvm.	15.2.	17.2. (25 °C)	17.2. (4 °C)	Pvm.	15.2.	17.2. (25 °C)	17.2. (4 °C)
A1P	0,069	0,068	0,068	B2P	12,25	11,6	12,1	N3P	27,4	25,6	26,9
D	0,0003				0,50				1,300		
0,3·s _p	0,0010				0,363				0,806		
	D < 0,3 · s_p YES				D < 0,3 · s_p NO				D < 0,3 · s_p NO		

D = |Tulos säilytyslämpötilassa 25 °C – tulos säilytyslämpötilassa 4 °C|, (/the result at 25 °C – the result at 4 °C/)
s_p = arvioinnissa käytetty hajonta (tavoitehajonta), (standard deviation for proficiency assessment)

Johtopäätös: Säilyvyydestin mukaan synteettisen näytteen A1N ja rannikkoveden B2N ammoniumtyypipitoisuudet ja jokiveden pH-arvo sekä molempien vesinäytteiden a-klorofyllipitoisuudet saattoivat muuttua, jos näytteet lämpenivät kuljetuksen aikana. Tämä otettiin huomioon tuloksia arvioitaessa.

Conclusion: According to the stability test results ammonium nitrogen concentration in the sample A1N and pH in the river water as well as the concentration of a chlorophyll in both water samples might be changed if the temperature of the samples raised during the transport.

PALAUTE PÄTEVYYSKOKEESTA

Feedback from the proficiency test

OSALLISTUJILTA SAATU PALAUTE

Feedback from the participants

Laboratorio	Kommentit teknisestä toteutuksesta	SYKE:n vastine
2, 3, 12	Ainakin osa pH-näytteistä oli jäässä.	Kaikki pH-tulokset olivat näytteistä hyväksyttäviä, mutta pH on saattanut muuttua näytteen jäätyessä ja sulaessa.
10	Klorofyllipullot olivat hieman vuotaneet.	Näytteiden valmistuksessa pyritään kiinnittämään huomiota näyteastioiden sulkemiseen. Klorofyllinäytepullot lähetetään hiukan vajaina, jotta näytteet voi sekoittaa ennen osanäytteen ottoa.
29	Näytteet olivat Matkahuollossa yön yli ja olivat lämmenneet.	SYKE reklamoi Matkahuoltoa. Näytteiden lämpeneminen on saattanut muuttaa niiden pH-arvoa.
33	Pullo N3K oli vuotanut korkista n. 0,7 cm.	Pullot lähetetään vajaina, jotta näytteet voi sekoittaa ennen osanäytteen ottoa.

Laboratorio	Kommentit tuloksista	SYKE:n vastine
26	A1N ja N3N/nitriitti+nitraattityypitulosten raportoinnissa laimennosta ei huomioitu. Laimennos huomioiden tulokset olisivat olleet: A1N: 198,9 µg/l N3N: 374,5 µg/l	Näytteen A1N nitriitti+nitraattityypitulokset olisi ollut hyväksyttävä.
28	Asiakas oli ilmoittanut näytteiden A1V ja N3S väritulokset tulokset ristiin.	Oikein raportoituna näytteen A1V väritulos olisi ollut hyväksyttävä. Näytteen N2S väritulos hylättiin vertailuarvoa laskettaessa. Näytteen N3S värituloksia ei arvioitu vähäisen tulospäärän vuoksi.

JÄRJESTÄJÄN PALAUTE OSALLISTUJILLE

Feedback to the participants

Laboratorio	Järjestäjän palaute
4, 9, 13, 15, 33	pH-tulosten mittausepävarmuudet oli ilmoitettu absoluuttisina. Mittausepävarmuudet muutettiin suhteelliseksi SYKEssä ennen tulostenkäsittelyä.
15	Näytteen N3S värituloksen mittausepävarmuus oli ilmoitettu absoluuttisena. Mittausepävarmuus muutettiin suhteelliseksi SYKEssä ennen tulostenkäsittelyä.
28	Värituloksen mittausepävarmuudet oli ilmoitettu absoluuttisena. Mittausepävarmuus muutettiin suhteelliseksi SYKEssä ennen tulostenkäsittelyä.
29	Laboratorio ei ilmoittanut näytteiden vastaanottolämpötilaa. Tiedolla olisi ollut merkitystä, koska näytteet saapuivat myöhässä.

VERTAILUARVOT JA NIIDEN MITTAUSEPÄVARMUUKSET

Evaluation of the assigned values and their uncertainties

Määrittäminen <i>Measurement</i>	Näyte <i>Sample</i>	Vertailuarvo <i>Assigned value</i>	Yksikkö <i>Unit</i>	Vertailuarvon määrittäminen <i>Evaluation of the assigned value</i>	U %
a-klorofylli <i>a chlorophyll</i>	A1K	0,0689	abs/cm	Robust keskiarvo / <i>Robust mean</i>	1,6
	B2K	11,4	µg/l	Robust keskiarvo / <i>Robust mean</i>	3,8
	N3K	24,4	µg/l	Robust keskiarvo / <i>Robust mean</i>	3,5
Colour-1	A1V	25	mg/l, Pt	Laskennallinen / <i>Calculated</i>	-
	B2S	12,5	mg/l, Pt	Robust keskiarvo / <i>Robust mean</i>	-
	N3S	35,5	mg/l, Pt	Robust keskiarvo / <i>Robust mean</i>	-
Colour-2	A1V	25	mg/l, Pt	Laskennallinen / <i>Calculated</i>	-
	B2S	16,3	mg/l, Pt	Robust keskiarvo / <i>Robust mean</i>	-
	N3S	45,9	mg/l, Pt	Robust keskiarvo / <i>Robust mean</i>	-
Conductivity	A1J	9,63	mS/m	Robust keskiarvo / <i>Robust mean</i>	1,1
	B2H	302	mS/m	Robust keskiarvo / <i>Robust mean</i>	1,0
	N3H	13,1	mS/m	Robust keskiarvo / <i>Robust mean</i>	0,7
NH₄	A1N	35,5	µg/l	Laskennallinen / <i>Calculated</i>	0,8
	B2N	7,9	µg/l	Robust keskiarvo / <i>Robust mean</i>	9,9
	N3N	81,7	µg/l	Robust keskiarvo / <i>Robust mean</i>	2,9
N_{NO2+NO3}	A1N	194	µg/l	Laskennallinen / <i>Calculated</i>	0,6
	B2N	404	µg/l	Robust keskiarvo / <i>Robust mean</i>	1,4
	N3N	439	µg/l	Robust keskiarvo / <i>Robust mean</i>	1,8
N_{tot}	A1N	353	µg/l	Laskennallinen / <i>Calculated</i>	0,4
	B2N	439	µg/l	Robust keskiarvo / <i>Robust mean</i>	1,7
	N3N	849	µg/l	Robust keskiarvo / <i>Robust mean</i>	2,6
pH	A1H	7,26		Robust keskiarvo / <i>Robust mean</i>	0,2
	B2H	7,32		Robust keskiarvo / <i>Robust mean</i>	0,9
	N3H	7,68		Robust keskiarvo / <i>Robust mean</i>	0,5
P_{PO4}	A1P	21,0	µg/l	Laskennallinen / <i>Calculated</i>	0,6
	B2P	63,7	µg/l	Robust keskiarvo / <i>Robust mean</i>	2,8
	N3P	14,3	µg/l	Robust keskiarvo / <i>Robust mean</i>	5,1
P_{tot}	A1P	31,0	µg/l	Laskennallinen / <i>Calculated</i>	0,8
	B2P	79,8	µg/l	Robust keskiarvo / <i>Robust mean</i>	2,9
	N3P	21,0	µg/l	Robust keskiarvo / <i>Robust mean</i>	2,4
Sameus <i>Turbidity</i>	A1S	3,28	FNU	Robust keskiarvo / <i>Robust mean</i>	3,2
	B2S	1,51	FNU	Robust keskiarvo / <i>Robust mean</i>	12
	N3S	3,84	FNU	Robust keskiarvo / <i>Robust mean</i>	2,4

$$U\% = 100 \cdot (2 \cdot 1,25 \cdot s_{\text{rob}} / \sqrt{n}) / VA$$

U% = Vertailuarvon laajennettu mittaasepävarmuus / *Expanded uncertainty of the assigned value*

VA = Vertailuarvo / *Assigned value*

n = Tulosten lukumäärä / *Number of the results*

s_{rob} = Robusti keskihajonta / *Robust standard deviation*

TULOSTAULUKOISSA ESIINTYVIÄ KÄSITTEITÄ

Explanations for the result sheets

Laboratoriokohtaiset tulokset (liitteet 8 ja 9)

Analyte	Analyytti (määritettävä alkuaine tai yhdiste)
Unit	Yksikkö
Sample	Näytekoodi
z-Graphics	z-arvo – graafinen tulostus
z-value	z-arvo $z = (x - X)/s_p$, missä x = Yksittäisen laboratorion tulos X = Vertailuarvo s_p = Arvioinnissa käytetty hajonta ($s_p = s_{\text{target}}$)
Outl test OK	Harha-arvotestin tulos: Yes – tulos ei ole harha-arvo H – Hampel-testissä tulos on harha-arvo C – Cochran-testissä rinnakkaistulokset poikkeavat merkitsevästi
Assigned value	Vertailuarvo
2* Targ SD %	Arvioinnissa käytetty kokonaishajonta 95 %:n luottamusvälillä ($= 2 * s_p$)
Lab's result	Osallistujan raportoima tulos (tai rinnakkaistulosten keskiarvo)
Md.	Mediaani
Mean	Keskiarvo
SD	Keskihajonta
SD%	Keskihajonta, %
Passed	Tilastokäsittelyssä olleiden tulosten lukumäärä
Missing	Puuttuvien tulosten määrä, esim. tulos pienempi kuin määrittäysraja
Num of labs	Osallistujien kokonaismäärä

Yhteenveto z-arvoista (liite 12)

S – hyväksyttävä ($-2 \leq z \leq 2$)

Q – kyseenalainen ($2 < z < 3$), positiivinen virhe, tulos poikkeaa vertailuarvosta enemmän kuin $2 * s_p$

q – kyseenalainen ($-3 < z < -2$), negatiivinen virhe, tulos poikkeaa vertailuarvosta enemmän kuin $2 * s_p$

U – ei-hyväksyttävä ($z \geq 3$), positiivinen virhe, tulos poikkeaa vertailuarvosta enemmän kuin $3 * s_p$

u – ei-hyväksyttävä ($z \leq -3$), negatiivinen virhe, tulos poikkeaa vertailuarvosta enemmän kuin $3 * s_p$

Robusti laskenta vertailuarvon määrittämisessä

Robustin keskiarvon ja keskihajonnan laskeminen:

Suuruusjärjestyksessä olevista tuloksista ($x_1, x_2, x_i, \dots, x_p$) lasketaan ensimmäinen robusti keskiarvo x^* ja sen keskihajonta s^*

$x^* = \text{tulosten } x_i \text{ mediaani}$ ($i = 1, 2, \dots, p$)

$s^* = 1,483 * \text{mediaani erotuksista } |x_i - x^*|$ ($i = 1, 2, \dots, p$)

Jokaiselle tulokselle x_i ($i = 1, 2, \dots, p$) lasketaan uusi arvo:

$$x_i^* = \begin{cases} x^* - \phi, & \text{jos } x_i < x^* - \phi \\ x^* + \phi, & \text{jos } x_i > x^* + \phi \\ x_i & \text{muutoin} \end{cases}$$

Uusi robusti keskiarvo ja -hajonta x^* ja s^* lasketaan seuraavasti:

$$x^* = \sum x_i^* / p$$

$$s^* = 1,134 \sqrt{\sum (x_i^* - x^*)^2 / (p - 1)}$$

Robustia keskiarvoa ja -hajontaa x^* ja s^* voidaan muuntaa niin kauan, kunnes esim. kolmas merkitsevä numero ei enää muutu.

TULOSTAULUKOISSA ESIINTYVIÄ KÄSITTEITÄ

Explanations for the result sheets

Results of each participant (Appendixes 8 and 9)

Sample	The code of the sample
z-Graphics	z score - the graphical presentation
z score	calculated as follows: $z = (x_i - X)/s_p$, where x_i = the result of the individual laboratory X = the reference value (<i>the assigned value</i>) s_p = the target value of the standard deviation for proficiency assessment
Outl test OK	yes - the result passed the outlier test H = Hampel test (a test for the mean value) In addition, in robust statistics some results deviating from the original robust mean have been rejected
Assigned value	the reference value
2* Targ SD %	the target value of total standard deviation for proficiency assessment (s_p) at the 95 % confidence level, equal $2 * s_p$
Lab's result	the result reported by the participant (the mean value of the replicates)
Md.	Median
Mean	Mean
Robust mean	Robust mean
SD	Standard deviation
SD%	Standard deviation, %
SD %rob	Robust standard deviation, %
Passed	The results passed the outlier test
Missing	i.e. < DL
Num of labs	the total number of the participants

Summary on the z scores

S – satisfactory ($-2 \leq z \leq 2$)

Q – questionable ($2 < z < 3$), positive error, the result deviates more than $2 * s_p$ from the assigned value

q – questionable ($-3 > z > -2$), negative error, the result deviates more than $2 * s_p$ from the assigned value

U – unsatisfactory ($z \geq 3$), positive error, the result deviates more than $3 * s_p$ from the assigned value

u – unsatisfactory ($z \leq -3$), negative error, the result deviates more than $3 * s_p$ from the assigned value

Robust analysis

The items of data is sorted into increasing order, $x_1, x_2, x_i, \dots, x_p$.

Initial values for x^* and s^* are calculated as:

$$X^* = \text{median of } x_i \quad (i = 1, 2, \dots, p)$$

$$s^* = 1.483 \text{ median of } |x_i - x^*| \quad (i = 1, 2, \dots, p)$$

For each x_i ($i = 1, 2, \dots, p$) is calculated:

$$x_i^* = x^* - \phi \quad \text{if } x_i < x^* - \phi$$

$$x_i^* = x^* + \phi \quad \text{if } x_i > x^* + \phi$$

$$x_i^* = x_i \quad \text{otherwise}$$

The new values of x^* and s^* are calculated from:

$$x^* = \sum x_i^* / p$$

$$s^* = 1.134 \sqrt{\sum (x_i^* - x^*)^2 / (p-1)}$$

The robust estimates x^* and s^* can be derived by an iterative calculation, i.e. by updating the values of x^* and s^* several times, until the process convergences.

Ref: Statistical methods for use in proficiency testing by inter laboratory comparisons, Annex C ISO 13528 2005 [3].

LIITE 8. LABORATORIOKOHTAISET TULOKSET

APPENDIX 8. Results of each participant

Analyte	Unit	Sample	z-Graphics						Z- value	Outl test OK	Assigned value	2* Targ SD%	Lab's result	Md.	Mean	SD	SD%	Pas- sed	Outl. fail- ed	Mis- sing	Num of labs
			-3	-2	-1	0	+1	+2													
Laboratory 1																					
a-chlorophyll	abs/cm	A1K						1,771	yes	0,0689	10	0,075	0,0689	0,06905	0,00215	3,1	18	3	0	21	
	µg/l	B2K						-0,544	yes	11,4	20	10,78	11,4	11,36	0,7749	6,8	21	0	0	21	
	µg/l	N3K						0,303	yes	25,4	20	26,17	25,65	25,15	1,938	7,7	20	0	0	20	
Colour-2	mg/l, Pt	A1V						0,517	yes	25	24	26,55	26,4	29,91	9,995	33,4	5	0	0	5	
	mg/l, Pt	B2S							yes	16,3		18,93	17	16,31	3,025	18,5	3	0	0	3	
	mg/l, Pt	N3S							yes	45,9		44,61	42,5	40,38	10,83	26,8	4	0	0	4	
conductivity	mS/m	A1J						0,000	yes	9,63	5	9,63	9,64	9,631	0,2316	2,4	30	0	0	30	
	mS/m	B2H						-0,265	yes	302	5	300,00	302	301,9	5,809	1,9	24	0	0	24	
	mS/m	N3H						0,000	yes	13,1	5	13,10	13,11	13,1	0,2331	1,8	28	1	0	29	
N-NH4	µg/l	A1N						0,911	yes	35,5	15	37,92	35,49	35,39	2,506	7,1	30	2	1	33	
	µg/l	B2N						0,370	yes	7,9	35	8,412	8,1	8,381	2,167	25,8	23	1	0	24	
	µg/l	N3N						-0,100	yes	81,7	15	81,09	81,1	81,47	5,489	6,7	27	2	0	29	
N-NO2+NO3	µg/l	A1N						-0,536	yes	194	10	188,8	191,5	194,3	23,41	12,0	29	2	1	32	
	µg/l	B2N						0,069	yes	404	10	405,4	405,2	403,6	15,7	3,9	26	0	0	26	
	µg/l	N3N						-0,046	yes	439	10	438,0	440,5	437,7	17,77	4,1	28	1	0	29	
Ntot	µg/l	A1N						-0,906	yes	353	15	329	345	345,4	18,41	5,3	27	3	1	31	
	µg/l	B2N						-0,790	yes	439	15	413	437,5	441,4	21,08	4,8	21	3	1	25	
	µg/l	N3N						-0,534	yes	849	15	815	853,5	855,5	49,12	5,7	25	2	1	28	
P-PO4	µg/l	A1P						-0,476	yes	21	10	20,5	20,6	20,74	1,082	5,2	27	2	0	29	
	µg/l	B2P						0,659	yes	63,7	10	65,8	63,95	63,97	3,62	5,7	24	1	0	25	
	µg/l	N3P						0,373	yes	14,3	15	14,7	13,94	14,07	1,374	9,8	25	2	0	27	
pH		A1H						-0,787	yes	7,26	2,8	7,18	7,27	7,25	0,05548	0,8	30	1	0	31	
		B2H						1,000	yes	7,32	4,1	7,47	7,33	7,313	0,1376	1,9	25	0	0	25	
		N3H						-0,100	yes	7,68	2,6	7,67	7,695	7,682	0,07041	0,9	28	1	0	29	
Ptot	µg/l	A1P						-0,581	yes	31	10	30,1	29,9	29,99	1,899	6,3	31	0	0	31	
	µg/l	B2P						0,426	yes	79,8	10	81,5	80,9	80,58	4,396	5,5	25	1	0	26	
	µg/l	N3P						0,381	yes	21	10	21,4	21	21,06	1,274	6	28	0	0	28	
Turbidity	FNU	A1S						1,057	yes	3,28	15	3,54	3,265	3,258	0,2747	8,4	25	2	0	27	
	FNU	B2S						-0,629	yes	1,51	20	1,415	1,43	1,508	0,3418	22,6	20	2	0	22	
	FNU	N3S						-0,191	yes	3,84	15	3,785	3,83	3,847	0,1763	4,6	25	1	0	26	
Laboratory 2																					
conductivity	mS/m	A1J						1,412	yes	9,63	5	9,97	9,64	9,631	0,2316	2,4	30	0	0	30	
	mS/m	N3H						0,000	yes	13,1	5	13,1	13,11	13,1	0,2331	1,8	28	1	0	29	
N-NO2+NO3	µg/l	A1N						8,351	yes	194	10	275	191,5	194,3	23,41	12,0	29	2	1	32	
	µg/l	N3N						-1,002	yes	439	10	417	440,5	437,7	17,77	4,1	28	1	0	29	
Ntot	µg/l	A1N						-0,151	yes	353	15	349	345	345,4	18,41	5,3	27	3	1	31	
	µg/l	N3N						-0,110	yes	849	15	842	853,5	855,5	49,12	5,7	25	2	1	28	
P-PO4	µg/l	A1P						1,619	yes	21	10	22,7	20,6	20,74	1,082	5,2	27	2	0	29	
	µg/l	N3P						1,958	yes	14,3	15	16,4	13,94	14,07	1,374	9,8	25	2	0	27	
pH		A1H						0,197	yes	7,26	2,8	7,28	7,27	7,25	0,05548	0,8	30	1	0	31	
		N3H						-1,502	yes	7,68	2,6	7,53	7,695	7,682	0,07041	0,9	28	1	0	29	
Ptot	µg/l	A1P						0,968	yes	31	10	32,5	29,9	29,99	1,899	6,3	31	0	0	31	
	µg/l	N3P						0,857	yes	21	10	21,9	21	21,06	1,274	6	28	0	0	28	
Laboratory 3																					
conductivity	mS/m	A1J						0,706	yes	9,63	5	9,8	9,64	9,631	0,2316	2,4	30	0	0	30	
	mS/m	N3H						0,305	yes	13,1	5	13,2	13,11	13,1	0,2331	1,8	28	1	0	29	
N-NH4	µg/l	A1N						H	35,5	15	<DL	35,49	35,39	2,506	7,1	30	2	1	33		
	µg/l	N3N						-2,317	yes	81,7	15	67,5	81,1	81,47	5,489	6,7	27	2	0	29	
N-NO2+NO3	µg/l	A1N						0,103	yes	194	10	195	191,5	194,3	23,41	12,0	29	2	1	32	
	µg/l	N3N						-0,091	yes	439	10	437	440,5	437,7	17,77	4,1	28	1	0	29	
Ntot	µg/l	A1N						0,113	yes	353	15	356	345	345,4	18,41	5,3	27	3	1	31	
	µg/l	N3N						-0,440	yes	849	15	821	853,5	855,5	49,12	5,7	25	2	1	28	
pH		A1H						-1,771	yes	7,26	2,8	7,08	7,27	7,25	0,05548	0,8	30	1	0	31	
		N3H						-0,601	yes	7,68	2,6	7,62	7,695	7,682	0,07041	0,9	28	1	0	29	

Outlier test failed: C - Cochran, G1 - Grubbs(1-outlier algorithm), G2 - Grubbs(2-outliers algorithm), H - Hampel, M - manual

SYKE - Interlaboratory comparison test 1/2011

Analyte	Unit	Sample	z-Graphics						Z- value	Outl test OK	Assigned value	2* Targ SD%	Lab's result	Md.	Mean	SD	SD%	Pas- sed	Outl. fail- ed	Mis- sing	Num of labs
			-3	-2	-1	0	+1	+2													
Laboratory 4																					
Colour-1	mg/l, Pt	A1V						0,000	yes	25	24	25	25	23,8	3,142	13,2	22	0	0	22	
	mg/l, Pt	B2S						0,833	yes	12,5	48	15	13	12,33	3,108	25,1	21	0	0	21	
	mg/l, Pt	N3S						1,491	yes	35,5	17	40	35	35,46	4,364	12,3	24	0	0	24	
conductivity	mS/m	A1J						-1,288	yes	9,63	5	9,32	9,64	9,631	0,2316	2,4	30	0	0	30	
	mS/m	B2H						-0,927	yes	302	5	295	302	301,9	5,809	1,9	24	0	0	24	
	mS/m	N3H						5,038	H	13,1	5	14,75	13,11	13,1	0,2331	1,8	28	1	0	29	
N-NH4	µg/l	A1N						1,033	yes	35,5	15	38,25	35,49	35,39	2,506	7,1	30	2	1	33	
	µg/l	B2N						-0,362	yes	7,9	35	7,4	8,1	8,381	2,167	25,8	23	1	0	24	
	µg/l	N3N						0,024	yes	81,7	15	81,85	81,1	81,47	5,489	6,7	27	2	0	29	
N-NO2+NO3	µg/l	A1N							H	194	10	<200	191,5	194,3	23,41	12,0	29	2	1	32	
	µg/l	B2N						0,050	yes	404	10	405	405,2	403,6	15,7	3,9	26	0	0	26	
	µg/l	N3N						0,729	yes	439	10	455	440,5	437,7	17,77	4,1	28	1	0	29	
Ntot	µg/l	A1N							H	353	15	<3000	345	345,4	18,41	5,3	27	3	1	31	
	µg/l	B2N							H	439	15	<3000	437,5	441,4	21,08	4,8	21	3	1	25	
	µg/l	N3N							H	849	15	<3000	853,5	855,5	49,12	5,7	25	2	1	28	
P-PO4	µg/l	A1P						0,952	yes	21	10	22	20,6	20,74	1,082	5,2	27	2	0	29	
	µg/l	B2P						1,036	yes	63,7	10	67	63,95	63,97	3,62	5,7	24	1	0	25	
	µg/l	N3P						-0,746	yes	14,3	15	13,5	13,94	14,07	1,374	9,8	25	2	0	27	
pH		A1H						0,394	yes	7,26	2,8	7,30	7,27	7,25	0,05548	0,8	30	1	0	31	
		B2H						-0,133	yes	7,32	4,1	7,30	7,33	7,313	0,1376	1,9	25	0	0	25	
		N3H						0,300	yes	7,68	2,6	7,71	7,695	7,682	0,07041	0,9	28	1	0	29	
Ptot	µg/l	A1P						1,290	yes	31	10	33	29,9	29,99	1,899	6,3	31	0	0	31	
	µg/l	B2P						-0,952	yes	79,8	10	76	80,9	80,58	4,396	5,5	25	1	0	26	
	µg/l	N3P						1,905	yes	21	10	23	21	21,06	1,274	6	28	0	0	28	
Turbidity	FNU	A1S						0,691	yes	3,28	15	3,45	3,265	3,258	0,2747	8,4	25	2	0	27	
	FNU	B2S						4,669	yes	1,51	20	2,215	1,43	1,508	0,3418	22,6	20	2	0	22	
	FNU	N3S						0,990	yes	3,84	15	4,125	3,83	3,847	0,1763	4,6	25	1	0	26	
Laboratory 5																					
a-chlorophyll	abs/cm	A1K						-0,261	yes	0,0689	10	0,068	0,0689	0,06905	0,00215	3,1	18	3	0	21	
	µg/l	B2K						0,789	yes	11,4	20	12,3	11,4	11,36	0,7749	6,8	21	0	0	21	
	µg/l	N3K						0,551	yes	25,4	20	26,8	25,65	25,15	1,938	7,7	20	0	0	20	
Colour-1	mg/l, Pt	A1V						0,000	yes	25	24	25	25	23,8	3,142	13,2	22	0	0	22	
	mg/l, Pt	B2S						0,833	yes	12,5	48	15	13	12,33	3,108	25,1	21	0	0	21	
	mg/l, Pt	N3S						-0,166	yes	35,5	17	35	35	35,46	4,364	12,3	24	0	0	24	
conductivity	mS/m	A1J						1,371	yes	9,63	5	9,96	9,64	9,631	0,2316	2,4	30	0	0	30	
	mS/m	B2H						-1,258	yes	302	5	292,5	302	301,9	5,809	1,9	24	0	0	24	
	mS/m	N3H						0,305	yes	13,1	5	13,20	13,11	13,1	0,2331	1,8	28	1	0	29	
N-NH4	µg/l	A1N						-0,075	yes	35,5	15	35,3	35,49	35,39	2,506	7,1	30	2	1	33	
	µg/l	B2N						0,166	yes	7,9	35	8,13	8,1	8,381	2,167	25,8	23	1	0	24	
	µg/l	N3N						-0,082	yes	81,7	15	81,2	81,1	81,47	5,489	6,7	27	2	0	29	
N-NO2+NO3	µg/l	A1N						-0,206	yes	194	10	192	191,5	194,3	23,41	12,0	29	2	1	32	
	µg/l	B2N						-0,594	yes	404	10	392	405,2	403,6	15,7	3,9	26	0	0	26	
	µg/l	N3N						0,137	yes	439	10	442	440,5	437,7	17,77	4,1	28	1	0	29	
Ntot	µg/l	A1N						-0,076	yes	353	15	351	345	345,4	18,41	5,3	27	3	1	31	
	µg/l	B2N						-0,121	yes	439	15	435	437,5	441,4	21,08	4,8	21	3	1	25	
	µg/l	N3N						-1,225	yes	849	15	771	853,5	855,5	49,12	5,7	25	2	1	28	
P-PO4	µg/l	A1P						-0,286	yes	21	10	20,7	20,6	20,74	1,082	5,2	27	2	0	29	
	µg/l	B2P						-0,063	yes	63,7	10	63,5	63,95	63,97	3,62	5,7	24	1	0	25	
	µg/l	N3P						-0,280	yes	14,3	15	14,0	13,94	14,07	1,374	9,8	25	2	0	27	
pH		A1H						-0,689	yes	7,26	2,8	7,19	7,27	7,25	0,05548	0,8	30	1	0	31	
		B2H						-0,400	yes	7,32	4,1	7,26	7,33	7,313	0,1376	1,9	25	0	0	25	
		N3H						-1,102	yes	7,68	2,6	7,57	7,695	7,682	0,07041	0,9	28	1	0	29	
Ptot	µg/l	A1P						-0,903	yes	31	10	29,6	29,9	29,99	1,899	6,3	31	0	0	31	
	µg/l	B2P						0,000	yes	79,8	10	79,8	80,9	80,58	4,396	5,5	25	1	0	26	
	µg/l	N3P						-0,857	yes	21	10	20,1	21	21,06	1,274	6	28	0	0	28	
Turbidity	FNU	A1S						0,285	yes	3,28	15	3,35	3,265	3,258	0,2747	8,4	25	2	0	27	
	FNU	B2S						-0,662	yes	1,51	20	1,41	1,43	1,508	0,3418	22,6	20	2	0	22	
	FNU	N3S						-0,278	yes	3,84	15	3,76	3,83	3,847	0,1763	4,6	25	1	0	26	

Outlier test failed: C - Cochran, G1 - Grubbs(1-outlier algorithm), G2 - Grubbs(2-outliers algorithm), H - Hampel, M - manual

Analyte	Unit	Sample	z-Graphics						Z- value	Outl test OK	Assigned value	2* Targ SD%	Lab's result	Md.	Mean	SD	SD%	Pas- sed	Outl. fail- ed	Mis- sing	Num of labs
			-3	-2	-1	0	+1	+2													
Laboratory 6																					
a-chlorophyll	abs/cm	A1K						15,120	H	0,0689	10	0,121	0,0689	0,06905	0,00215	3,1	18	3	0	0	21
	µg/l	B2K						-0,789	yes	11,4	20	10,5	11,4	11,36	0,7749	6,8	21	0	0	21	
N-NH4	µg/l	A1N						-0,977	yes	35,5	15	32,9	35,49	35,39	2,506	7,1	30	2	1	33	
	µg/l	B2N						-1,902	yes	7,9	35	5,27	8,1	8,381	2,167	25,8	23	1	0	24	
N-NO2+NO3	µg/l	A1N						-0,546	yes	194	10	188,7	191,5	194,3	23,41	12,0	29	2	1	32	
	µg/l	B2N						-0,579	yes	404	10	392,3	405,2	403,6	15,7	3,9	26	0	0	26	
Ntot	µg/l	A1N						0,359	yes	353	15	362,5	345	345,4	18,41	5,3	27	3	1	31	
	µg/l	B2N						0,270	yes	439	15	447,9	437,5	441,4	21,08	4,8	21	3	1	25	
P-PO4	µg/l	A1P						-0,952	yes	21	10	20,0	20,6	20,74	1,082	5,2	27	2	0	29	
	µg/l	B2P						-0,942	yes	63,7	10	60,7	63,95	63,97	3,62	5,7	24	1	0	25	
Ptot	µg/l	A1P						-1,032	yes	31	10	29,4	29,9	29,99	1,899	6,3	31	0	0	31	
	µg/l	B2P						0,150	yes	79,8	10	80,4	80,9	80,58	4,396	5,5	25	1	0	26	
Laboratory 7																					
a-chlorophyll	abs/cm	A1K						-0,261	yes	0,0689	10	0,068	0,0689	0,06905	0,00215	3,1	18	3	0	21	
	µg/l	B2K						0,614	yes	11,4	20	12,1	11,4	11,36	0,7749	6,8	21	0	0	21	
	µg/l	N3K						0,630	yes	25,4	20	27,0	25,65	25,15	1,938	7,7	20	0	0	20	
Colour-1	mg/l, Pt	A1V						0,000	yes	25	24	25	25	23,8	3,142	13,2	22	0	0	22	
	mg/l, Pt	B2S						0,833	yes	12,5	48	15	13	12,33	3,108	25,1	21	0	0	21	
	mg/l, Pt	N3S						1,491	yes	35,5	17	40	35	35,46	4,364	12,3	24	0	0	24	
conductivity	mS/m	A1J						-0,291	yes	9,63	5	9,56	9,64	9,631	0,2316	2,4	30	0	0	30	
	mS/m	B2H						-0,079	yes	302	5	301,4	302	301,9	5,809	1,9	24	0	0	24	
	mS/m	N3H						0,031	yes	13,1	5	13,11	13,11	13,1	0,2331	1,8	28	1	0	29	
N-NH4	µg/l	A1N						-0,507	yes	35,5	15	34,15	35,49	35,39	2,506	7,1	30	2	1	33	
	µg/l	B2N						1,627	yes	7,9	35	10,15	8,1	8,381	2,167	25,8	23	1	0	24	
	µg/l	N3N						-0,718	yes	81,7	15	77,3	81,1	81,47	5,489	6,7	27	2	0	29	
N-NO2+NO3	µg/l	A1N						0,206	yes	194	10	196	191,5	194,3	23,41	12,0	29	2	1	32	
	µg/l	B2N						-0,050	yes	404	10	403	405,2	403,6	15,7	3,9	26	0	0	26	
	µg/l	N3N						-0,319	yes	439	10	432	440,5	437,7	17,77	4,1	28	1	0	29	
Ntot	µg/l	A1N						-0,718	yes	353	15	334	345	345,4	18,41	5,3	27	3	1	31	
	µg/l	B2N						-0,334	yes	439	15	428	437,5	441,4	21,08	4,8	21	3	1	25	
	µg/l	N3N						-0,408	yes	849	15	823	853,5	855,5	49,12	5,7	25	2	1	28	
P-PO4	µg/l	A1P						0,095	yes	21	10	21,1	20,6	20,74	1,082	5,2	27	2	0	29	
	µg/l	B2P						-0,126	yes	63,7	10	63,3	63,95	63,97	3,62	5,7	24	1	0	25	
	µg/l	N3P						-1,492	yes	14,3	15	12,7	13,94	14,07	1,374	9,8	25	2	0	27	
pH		A1H						0,098	yes	7,26	2,8	7,27	7,27	7,25	0,05548	0,8	30	1	0	31	
		B2H						0,067	yes	7,32	4,1	7,33	7,33	7,313	0,1376	1,9	25	0	0	25	
		N3H						0,100	yes	7,68	2,6	7,69	7,695	7,682	0,07041	0,9	28	1	0	29	
Ptot	µg/l	A1P						-1,484	yes	31	10	28,7	29,9	29,99	1,899	6,3	31	0	0	31	
	µg/l	B2P						1,053	yes	79,8	10	84,0	80,9	80,58	4,396	5,5	25	1	0	26	
	µg/l	N3P						0,000	yes	21	10	21,0	21	21,06	1,274	6	28	0	0	28	
Turbidity	FNU	A1S						-0,102	yes	3,28	15	3,255	3,265	3,258	0,2747	8,4	25	2	0	27	
	FNU	B2S						3,079	yes	1,51	20	1,975	1,43	1,508	0,3418	22,6	20	2	0	22	
	FNU	N3S						0,625	yes	3,84	15	4,02	3,83	3,847	0,1763	4,6	25	1	0	26	
Laboratory 8																					
a-chlorophyll	abs/cm	A1K						-0,842	yes	0,0689	10	0,066	0,0689	0,06905	0,00215	3,1	18	3	0	21	
	µg/l	N3K						-0,697	yes	25,4	20	23,63	25,65	25,15	1,938	7,7	20	0	0	20	
Colour-1	mg/l, Pt	A1V						1,667	yes	25	24	30	25	23,8	3,142	13,2	22	0	0	22	
	mg/l, Pt	N3S						1,491	yes	35,5	17	40	35	35,46	4,364	12,3	24	0	0	24	
conductivity	mS/m	A1J						-0,249	yes	9,63	5	9,57	9,64	9,631	0,2316	2,4	30	0	0	30	
	mS/m	N3H						-0,153	yes	13,1	5	13,05	13,11	13,1	0,2331	1,8	28	1	0	29	
N-NH4	µg/l	A1N						0,116	yes	35,5	15	35,81	35,49	35,39	2,506	7,1	30	2	1	33	
	µg/l	N3N						0,003	yes	81,7	15	81,72	81,1	81,47	5,489	6,7	27	2	0	29	
N-NO2+NO3	µg/l	A1N						0,204	yes	194	10	195,98	191,5	194,3	23,41	12,0	29	2	1	32	
	µg/l	N3N						0,293	yes	439	10	445,43	440,5	437,7	17,77	4,1	28	1	0	29	
Ntot	µg/l	A1N						0,436	yes	353	15	364,55	345	345,4	18,41	5,3	27	3	1	31	
	µg/l	N3N						0,305	yes	849	15	868,40	853,5	855,5	49,12	5,7	25	2	1	28	
P-PO4	µg/l	A1P						-0,610	yes	21	10	20,36	20,6	20,74	1,082	5,2	27	2	0	29	
	µg/l	N3P						-0,336	yes	14,3	15	13,94	13,94	14,07	1,374	9,8	25	2	0	27	
pH		A1H						0,098	yes	7,26	2,8	7,27	7,27	7,25	0,05548	0,8	30	1	0	31	
		N3H						0,300	yes	7,68	2,6	7,71	7,695	7,682	0,07041	0,9	28	1	0	29	
Ptot	µg/l	A1P						-0,503	yes	31	10	30,22	29,9	29,99	1,899	6,3	31	0	0	31	
	µg/l	N3P						0,057	yes	21	10	21,06	21	21,06	1,274	6	28	0	0	28	
Turbidity	FNU	A1S						-0,528	yes	3,28	15	3,15	3,265	3,258	0,2747	8,4	25	2	0	27	
	FNU	N3S						-1,181	yes	3,84	15	3,5	3,83	3,847	0,1763	4,6	25	1	0	26	

Outlier test failed: C - Cochran, G1 - Grubbs(1-outlier algorithm), G2 - Grubbs(2-outliers algorithm), H - Hampel, M - manual

Analyte	Unit	Sample	z-Graphics						Z- value	Outl test OK	Assigned value	2* Targ SD%	Lab's result	Md.	Mean	SD	SD%	Pas- sed	Outl. fail- ed	Mis- sing	Num of labs
			-3	-2	-1	0	+1	+2													
Laboratory 9																					
a-chlorophyll	abs/cm	A1K						-0,842	yes	0,0689	10	0,066	0,0689	0,06905	0,00215	3,1	18	3	0	21	
	µg/l	B2K						-1,044	yes	11,4	20	10,21	11,4	11,36	0,7749	6,8	21	0	0	21	
	µg/l	N3K						0,228	yes	25,4	20	25,98	25,65	25,15	1,938	7,7	20	0	0	20	
Colour-1	mg/l, Pt	A1V						-1,667	yes	25	24	20	25	23,8	3,142	13,2	22	0	0	22	
	mg/l, Pt	B2S						-0,833	yes	12,5	48	10	13	12,33	3,108	25,1	21	0	0	21	
	mg/l, Pt	N3S						-0,166	yes	35,5	17	35	35	35,46	4,364	12,3	24	0	0	24	
conductivity	mS/m	A1J						-0,415	yes	9,63	5	9,53	9,64	9,631	0,2316	2,4	30	0	0	30	
	mS/m	B2H						0,265	yes	302	5	304	302	301,9	5,809	1,9	24	0	0	24	
	mS/m	N3H						0,092	yes	13,1	5	13,13	13,11	13,1	0,2331	1,8	28	1	0	29	
N-NH4	µg/l	A1N						0,770	yes	35,5	15	37,55	35,49	35,39	2,506	7,1	30	2	1	33	
	µg/l	B2N						1,049	yes	7,9	35	9,35	8,1	8,381	2,167	25,8	23	1	0	24	
	µg/l	N3N						-0,082	yes	81,7	15	81,2	81,1	81,47	5,489	6,7	27	2	0	29	
N-NO2+NO3	µg/l	A1N						-0,412	yes	194	10	190	191,5	194,3	23,41	12,0	29	2	1	32	
	µg/l	B2N						0,495	yes	404	10	414	405,2	403,6	15,7	3,9	26	0	0	26	
	µg/l	N3N						0,638	yes	439	10	453	440,5	437,7	17,77	4,1	28	1	0	29	
Ntot	µg/l	A1N						-1,360	yes	353	15	317	345	345,4	18,41	5,3	27	3	1	31	
	µg/l	B2N						0,061	yes	439	15	441	437,5	441,4	21,08	4,8	21	3	1	25	
	µg/l	N3N						0,424	yes	849	15	876	853,5	855,5	49,12	5,7	25	2	1	28	
P-PO4	µg/l	A1P						0,762	yes	21	10	21,8	20,6	20,74	1,082	5,2	27	2	0	29	
	µg/l	B2P						0,502	yes	63,7	10	65,3	63,95	63,97	3,62	5,7	24	1	0	25	
	µg/l	N3P						0,839	yes	14,3	15	15,2	13,94	14,07	1,374	9,8	25	2	0	27	
pH		A1H						0,197	yes	7,26	2,8	7,28	7,27	7,25	0,05548	0,8	30	1	0	31	
		B2H						0,733	yes	7,32	4,1	7,43	7,33	7,313	0,1376	1,9	25	0	0	25	
		N3H						0,200	yes	7,68	2,6	7,70	7,695	7,682	0,07041	0,9	28	1	0	29	
Ptot	µg/l	A1P						-0,194	yes	31	10	30,7	29,9	29,99	1,899	6,3	31	0	0	31	
	µg/l	B2P						1,353	yes	79,8	10	85,2	80,9	80,58	4,396	5,5	25	1	0	26	
	µg/l	N3P						0,286	yes	21	10	21,3	21	21,06	1,274	6	28	0	0	28	
Turbidity	FNU	A1S						0,569	yes	3,28	15	3,42	3,265	3,258	0,2747	8,4	25	2	0	27	
	FNU	B2S						-1,159	yes	1,51	20	1,335	1,43	1,508	0,3418	22,6	20	2	0	22	
	FNU	N3S						0,851	yes	3,84	15	4,085	3,83	3,847	0,1763	4,6	25	1	0	26	
Laboratory 10																					
a-chlorophyll	abs/cm	A1K						-0,261	yes	0,0689	10	0,068	0,0689	0,06905	0,00215	3,1	18	3	0	21	
	µg/l	B2K						0,263	yes	11,4	20	11,7	11,4	11,36	0,7749	6,8	21	0	0	21	
	µg/l	N3K						-2,362	yes	25,4	20	19,4	25,65	25,15	1,938	7,7	20	0	0	20	
Colour-1	mg/l, Pt	A1V						0,000	yes	25	24	25	25	23,8	3,142	13,2	22	0	0	22	
	mg/l, Pt	B2S						-0,833	yes	12,5	48	10	13	12,33	3,108	25,1	21	0	0	21	
	mg/l, Pt	N3S						-0,166	yes	35,5	17	35	35	35,46	4,364	12,3	24	0	0	24	
conductivity	mS/m	A1J						0,498	yes	9,63	5	9,75	9,64	9,631	0,2316	2,4	30	0	0	30	
	mS/m	B2H						0,133	yes	302	5	303	302	301,9	5,809	1,9	24	0	0	24	
	mS/m	N3H						0,305	yes	13,1	5	13,2	13,11	13,1	0,2331	1,8	28	1	0	29	
N-NH4	µg/l	A1N						0,038	yes	35,5	15	35,6	35,49	35,39	2,506	7,1	30	2	1	33	
	µg/l	B2N						0,033	yes	7,9	35	7,945	8,1	8,381	2,167	25,8	23	1	0	24	
	µg/l	N3N						0,832	yes	81,7	15	86,8	81,1	81,47	5,489	6,7	27	2	0	29	
N-NO2+NO3	µg/l	A1N						-0,412	yes	194	10	190	191,5	194,3	23,41	12,0	29	2	1	32	
	µg/l	B2N						0,050	yes	404	10	405	405,2	403,6	15,7	3,9	26	0	0	26	
	µg/l	N3N						0,456	yes	439	10	449	440,5	437,7	17,77	4,1	28	1	0	29	
Ntot	µg/l	A1N						-0,604	yes	353	15	337	345	345,4	18,41	5,3	27	3	1	31	
	µg/l	B2N						0,334	yes	439	15	450	437,5	441,4	21,08	4,8	21	3	1	25	
	µg/l	N3N						0,330	yes	849	15	870	853,5	855,5	49,12	5,7	25	2	1	28	
P-PO4	µg/l	A1P						-0,667	yes	21	10	20,3	20,6	20,74	1,082	5,2	27	2	0	29	
	µg/l	B2P						0,628	yes	63,7	10	65,7	63,95	63,97	3,62	5,7	24	1	0	25	
	µg/l	N3P						-0,746	yes	14,3	15	13,5	13,94	14,07	1,374	9,8	25	2	0	27	
pH		A1H						0,295	yes	7,26	2,8	7,29	7,27	7,25	0,05548	0,8	30	1	0	31	
		B2H						0,533	yes	7,32	4,1	7,40	7,33	7,313	0,1376	1,9	25	0	0	25	
		N3H						-0,100	yes	7,68	2,6	7,67	7,695	7,682	0,07041	0,9	28	1	0	29	
Ptot	µg/l	A1P						-0,774	yes	31	10	29,8	29,9	29,99	1,899	6,3	31	0	0	31	
	µg/l	B2P						-0,201	yes	79,8	10	79,0	80,9	80,58	4,396	5,5	25	1	0	26	
	µg/l	N3P						-0,952	yes	21	10	20,0	21	21,06	1,274	6	28	0	0	28	

Outlier test failed: C - Cochran, G1 - Grubbs(1-outlier algorithm), G2 - Grubbs(2-outliers algorithm), H - Hampel, M - manual

Analyte	Unit	Sample	z-Graphics						Z- value	Outl test OK	Assigned value	2* Targ SD%	Lab's result	Md.	Mean	SD	SD%	Pas- sed	Outl. fail- ed	Mis- sing	Num of labs
			-3	-2	-1	0	+1	+2													
Laboratory 11																					
a-chlorophyll	abs/cm	A1K						2244,00	H	0,0689	10	7,8	0,0689	0,06905	0,00215	3,1	18	3	0	21	
	µg/l	B2K						0,175	yes	11,4	20	11,6	11,4	11,36	0,7749	6,8	21	0	0	21	
	µg/l	N3K						0,276	yes	25,4	20	26,1	25,65	25,15	1,938	7,7	20	0	0	20	
Colour-1	mg/l, Pt	A1V						-0,667	yes	25	24	23	25	23,8	3,142	13,2	22	0	0	22	
	mg/l, Pt	B2S						-0,833	yes	12,5	48	10	13	12,33	3,108	25,1	21	0	0	21	
	mg/l, Pt	N3S						-0,829	yes	35,5	17	33	35	35,46	4,364	12,3	24	0	0	24	
conductivity	mS/m	A1J						0,042	yes	9,63	5	9,64	9,64	9,631	0,2316	2,4	30	0	0	30	
	mS/m	B2H						-0,265	yes	302	5	300	302	301,9	5,809	1,9	24	0	0	24	
	mS/m	N3H						-0,611	yes	13,1	5	12,9	13,11	13,1	0,2331	1,8	28	1	0	29	
N-NH4	µg/l	A1N						1,559	yes	35,5	15	39,65	35,49	35,39	2,506	7,1	30	2	1	33	
	µg/l	B2N						2,278	yes	7,9	35	11,05	8,1	8,381	2,167	25,8	23	1	0	24	
	µg/l	N3N						1,061	yes	81,7	15	88,2	81,1	81,47	5,489	6,7	27	2	0	29	
N-NO2+NO3	µg/l	A1N						-0,206	yes	194	10	192	191,5	194,3	23,41	12,0	29	2	1	32	
	µg/l	B2N						0,148	yes	404	10	407	405,2	403,6	15,7	3,9	26	0	0	26	
	µg/l	N3N						1,002	yes	439	10	461	440,5	437,7	17,77	4,1	28	1	0	29	
Ntot	µg/l	A1N						0,567	yes	353	15	368	345	345,4	18,41	5,3	27	3	1	31	
	µg/l	B2N						0,364	yes	439	15	451	437,5	441,4	21,08	4,8	21	3	1	25	
	µg/l	N3N						0,581	yes	849	15	886	853,5	855,5	49,12	5,7	25	2	1	28	
P-PO4	µg/l	A1P						-0,476	yes	21	10	20,5	20,6	20,74	1,082	5,2	27	2	0	29	
	µg/l	B2P						-0,220	yes	63,7	10	63,0	63,95	63,97	3,62	5,7	24	1	0	25	
	µg/l	N3P						-0,280	yes	14,3	15	14,0	13,94	14,07	1,374	9,8	25	2	0	27	
pH		A1H						-0,098	yes	7,26	2,8	7,25	7,27	7,25	0,05548	0,8	30	1	0	31	
		B2H						0,800	yes	7,32	4,1	7,44	7,33	7,313	0,1376	1,9	25	0	0	25	
		N3H						-0,601	yes	7,68	2,6	7,62	7,695	7,682	0,07041	0,9	28	1	0	29	
Ptot	µg/l	A1P						-1,613	yes	31	10	28,5	29,9	29,99	1,899	6,3	31	0	0	31	
	µg/l	B2P						-1,679	yes	79,8	10	73,1	80,9	80,58	4,396	5,5	25	1	0	26	
	µg/l	N3P						-1,905	yes	21	10	19,0	21	21,06	1,274	6	28	0	0	28	
Turbidity	FNU	A1S						0,793	yes	3,28	15	3,475	3,265	3,258	0,2747	8,4	25	2	0	27	
	FNU	B2S						-1,954	yes	1,51	20	1,215	1,43	1,508	0,3418	22,6	20	2	0	22	
	FNU	N3S						0,208	yes	3,84	15	3,9	3,83	3,847	0,1763	4,6	25	1	0	26	
Laboratory 12																					
a-chlorophyll	abs/cm	A1K						0,900	yes	0,0689	10	0,072	0,0689	0,06905	0,00215	3,1	18	3	0	21	
	µg/l	B2K						-1,386	yes	11,4	20	9,82	11,4	11,36	0,7749	6,8	21	0	0	21	
	µg/l	N3K						-1,102	yes	25,4	20	22,6	25,65	25,15	1,938	7,7	20	0	0	20	
Colour-1	mg/l, Pt	A1V						-0,667	yes	25	24	23	25	23,8	3,142	13,2	22	0	0	22	
	mg/l, Pt	B2S						1,167	yes	12,5	48	16	13	12,33	3,108	25,1	21	0	0	21	
	mg/l, Pt	N3S						2,486	yes	35,5	17	43	35	35,46	4,364	12,3	24	0	0	24	
conductivity	mS/m	A1J						0,083	yes	9,63	5	9,65	9,64	9,631	0,2316	2,4	30	0	0	30	
	mS/m	B2H						-1,060	yes	302	5	294	302	301,9	5,809	1,9	24	0	0	24	
	mS/m	N3H						0,611	yes	13,1	5	13,3	13,11	13,1	0,2331	1,8	28	1	0	29	
N-NH4	µg/l	A1N						0,019	yes	35,5	15	35,55	35,49	35,39	2,506	7,1	30	2	1	33	
	µg/l	B2N						-0,723	yes	7,9	35	6,9	8,1	8,381	2,167	25,8	23	1	0	24	
	µg/l	N3N						-0,326	yes	81,7	15	79,7	81,1	81,47	5,489	6,7	27	2	0	29	
N-NO2+NO3	µg/l	A1N						-0,515	yes	194	10	189	191,5	194,3	23,41	12,0	29	2	1	32	
	µg/l	B2N						-0,990	yes	404	10	384	405,2	403,6	15,7	3,9	26	0	0	26	
	µg/l	N3N						-0,683	yes	439	10	424	440,5	437,7	17,77	4,1	28	1	0	29	
Ntot	µg/l	A1N						-0,415	yes	353	15	342	345	345,4	18,41	5,3	27	3	1	31	
	µg/l	B2N						-0,456	yes	439	15	424	437,5	441,4	21,08	4,8	21	3	1	25	
	µg/l	N3N						-1,037	yes	849	15	783	853,5	855,5	49,12	5,7	25	2	1	28	
P-PO4	µg/l	A1P						-1,810	yes	21	10	19,1	20,6	20,74	1,082	5,2	27	2	0	29	
	µg/l	B2P						-1,005	yes	63,7	10	60,5	63,95	63,97	3,62	5,7	24	1	0	25	
	µg/l	N3P						-2,984	yes	14,3	15	11,1	13,94	14,07	1,374	9,8	25	2	0	27	
pH		A1H						0,590	yes	7,26	2,8	7,32	7,27	7,25	0,05548	0,8	30	1	0	31	
		B2H						-0,533	yes	7,32	4,1	7,24	7,33	7,313	0,1376	1,9	25	0	0	25	
		N3H						-0,701	yes	7,68	2,6	7,61	7,695	7,682	0,07041	0,9	28	1	0	29	
Ptot	µg/l	A1P						-0,710	yes	31	10	29,9	29,9	29,99	1,899	6,3	31	0	0	31	
	µg/l	B2P						0,276	yes	79,8	10	80,9	80,9	80,58	4,396	5,5	25	1	0	26	
	µg/l	N3P						-0,286	yes	21	10	20,7	21	21,06	1,274	6	28	0	0	28	
Turbidity	FNU	A1S						-0,610	yes	3,28	15	3,13	3,265	3,258	0,2747	8,4	25	2	0	27	
	FNU	B2S						-3,834	yes	1,51	20	0,931	1,43	1,508	0,3418	22,6	20	2	0	22	
	FNU	N3S						-1,094	yes	3,84	15	3,525	3,83	3,847	0,1763	4,6	25	1	0	26	

Outlier test failed: C - Cochran, G1 - Grubbs(1-outlier algorithm), G2 - Grubbs(2-outliers algorithm), H - Hampel, M - manual

Analyte	Unit	Sample	z-Graphics						Z- value	Outl test OK	Assigned value	2* Targ SD%	Lab's result	Md.	Mean	SD	SD%	Pas- sed	Outl. fail- ed	Mis- sing	Num of labs
			-3	-2	-1	0	+1	+2													
Laboratory 13																					
a-chlorophyll	abs/cm	A1K						0,029	yes	0,0689	10	0,0690	0,0689	0,06905	0,00215	3,1	18	3	0	21	
	µg/l	B2K						0,439	yes	11,4	20	11,9	11,4	11,36	0,7749	6,8	21	0	0	21	
	µg/l	N3K						0,551	yes	25,4	20	26,8	25,65	25,15	1,938	7,7	20	0	0	20	
Colour-1	mg/l, Pt	A1V						-1,667	yes	25	24	20	25	23,8	3,142	13,2	22	0	0	22	
	mg/l, Pt	B2S						0,833	yes	12,5	48	15	13	12,33	3,108	25,1	21	0	0	21	
	mg/l, Pt	N3S						-0,166	yes	35,5	17	35	35	35,46	4,364	12,3	24	0	0	24	
conductivity	mS/m	A1J						0,042	yes	9,63	5	9,64	9,64	9,631	0,2316	2,4	30	0	0	30	
	mS/m	B2H						0,000	yes	302	5	302	302	301,9	5,809	1,9	24	0	0	24	
	mS/m	N3H						0,000	yes	13,1	5	13,1	13,11	13,1	0,2331	1,8	28	1	0	29	
N-NH4	µg/l	A1N						-0,263	yes	35,5	15	34,8	35,49	35,39	2,506	7,1	30	2	1	33	
	µg/l	B2N						-1,302	yes	7,9	35	6,1	8,1	8,381	2,167	25,8	23	1	0	24	
	µg/l	N3N						-0,498	yes	81,7	15	78,65	81,1	81,47	5,489	6,7	27	2	0	29	
N-NO2+NO3	µg/l	A1N						-0,309	yes	194	10	191	191,5	194,3	23,41	12,0	29	2	1	32	
	µg/l	B2N						0,297	yes	404	10	410	405,2	403,6	15,7	3,9	26	0	0	26	
	µg/l	N3N						0,091	yes	439	10	441	440,5	437,7	17,77	4,1	28	1	0	29	
Ntot	µg/l	A1N						-0,453	yes	353	15	341	345	345,4	18,41	5,3	27	3	1	31	
	µg/l	B2N						-0,121	yes	439	15	435	437,5	441,4	21,08	4,8	21	3	1	25	
	µg/l	N3N						-0,550	yes	849	15	814	853,5	855,5	49,12	5,7	25	2	1	28	
P-PO4	µg/l	A1P						-0,476	yes	21	10	20,5	20,6	20,74	1,082	5,2	27	2	0	29	
	µg/l	B2P						-0,471	yes	63,7	10	62,2	63,95	63,97	3,62	5,7	24	1	0	25	
	µg/l	N3P						-0,559	yes	14,3	15	13,7	13,94	14,07	1,374	9,8	25	2	0	27	
pH		A1H						0,000	yes	7,26	2,8	7,26	7,27	7,25	0,05548	0,8	30	1	0	31	
		B2H						0,067	yes	7,32	4,1	7,33	7,33	7,313	0,1376	1,9	25	0	0	25	
		N3H						0,300	yes	7,68	2,6	7,71	7,695	7,682	0,07041	0,9	28	1	0	29	
Ptot	µg/l	A1P						-0,903	yes	31	10	29,6	29,9	29,99	1,899	6,3	31	0	0	31	
	µg/l	B2P						-0,276	yes	79,8	10	78,7	80,9	80,58	4,396	5,5	25	1	0	26	
	µg/l	N3P						-0,476	yes	21	10	20,5	21	21,06	1,274	6	28	0	0	28	
Turbidity	FNU	A1S						-3,008	yes	3,28	15	2,54	3,265	3,258	0,2747	8,4	25	2	0	27	
	FNU	B2S						-0,762	yes	1,51	20	1,395	1,43	1,508	0,3418	22,6	20	2	0	22	
	FNU	N3S						-2,934	H	3,84	15	2,995	3,83	3,847	0,1763	4,6	25	1	0	26	
Laboratory 14																					
a-chlorophyll	abs/cm	A1K						0,029	yes	0,0689	10	0,069	0,0689	0,06905	0,00215	3,1	18	3	0	21	
	µg/l	B2K						0,702	yes	11,4	20	12,2	11,4	11,36	0,7749	6,8	21	0	0	21	
	µg/l	N3K						0,905	yes	25,4	20	27,7	25,65	25,15	1,938	7,7	20	0	0	20	
Colour-1	mg/l, Pt	A1V						0,833	yes	25	24	27,5	25	23,8	3,142	13,2	22	0	0	22	
	mg/l, Pt	B2S						0,000	yes	12,5	48	12,5	13	12,33	3,108	25,1	21	0	0	21	
	mg/l, Pt	N3S						1,491	yes	35,5	17	40	35	35,46	4,364	12,3	24	0	0	24	
Colour-2	mg/l, Pt	A1V						0,333	yes	25	24	26,0	26,4	29,91	9,995	33,4	5	0	0	5	
	mg/l, Pt	B2S							yes	16,3		13,0	17	16,31	3,025	18,5	3	0	0	3	
	mg/l, Pt	N3S							yes	45,9		40,4	42,5	40,38	10,83	26,8	4	0	0	4	
conductivity	mS/m	A1J						0,831	yes	9,63	5	9,83	9,64	9,631	0,2316	2,4	30	0	0	30	
	mS/m	B2H						0,795	yes	302	5	308	302	301,9	5,809	1,9	24	0	0	24	
	mS/m	N3H						0,916	yes	13,1	5	13,4	13,11	13,1	0,2331	1,8	28	1	0	29	
N-NH4	µg/l	A1N						-0,376	yes	35,5	15	34,5	35,49	35,39	2,506	7,1	30	2	1	33	
	µg/l	B2N						0,040	yes	7,9	35	7,955	8,1	8,381	2,167	25,8	23	1	0	24	
	µg/l	N3N						0,947	yes	81,7	15	87,5	81,1	81,47	5,489	6,7	27	2	0	29	
N-NO2+NO3	µg/l	A1N						0,722	yes	194	10	201	191,5	194,3	23,41	12,0	29	2	1	32	
	µg/l	B2N						0,495	yes	404	10	414	405,2	403,6	15,7	3,9	26	0	0	26	
	µg/l	N3N						0,592	yes	439	10	452	440,5	437,7	17,77	4,1	28	1	0	29	
Ntot	µg/l	A1N						0,906	yes	353	15	377	345	345,4	18,41	5,3	27	3	1	31	
	µg/l	B2N						1,822	yes	439	15	499	437,5	441,4	21,08	4,8	21	3	1	25	
	µg/l	N3N						0,330	yes	849	15	870	853,5	855,5	49,12	5,7	25	2	1	28	
P-PO4	µg/l	A1P						-0,476	yes	21	10	20,5	20,6	20,74	1,082	5,2	27	2	0	29	
	µg/l	B2P						0,345	yes	63,7	10	64,8	63,95	63,97	3,62	5,7	24	1	0	25	
	µg/l	N3P						-0,373	yes	14,3	15	13,9	13,94	14,07	1,374	9,8	25	2	0	27	
pH		A1H						0,197	yes	7,26	2,8	7,28	7,27	7,25	0,05548	0,8	30	1	0	31	
		B2H						-0,133	yes	7,32	4,1	7,30	7,33	7,313	0,1376	1,9	25	0	0	25	
		N3H						-1,302	yes	7,68	2,6	7,55	7,695	7,682	0,07041	0,9	28	1	0	29	
Ptot	µg/l	A1P						-2,129	yes	31	10	27,7	29,9	29,99	1,899	6,3	31	0	0	31	
	µg/l	B2P						-0,351	yes	79,8	10	78,4	80,9	80,58	4,396	5,5	25	1	0	26	
	µg/l	N3P						-1,143	yes	21	10	19,8	21	21,06	1,274	6	28	0	0	28	
Turbidity	FNU	A1S						-0,793	yes	3,28	15	3,085	3,265	3,258	0,2747	8,4	25	2	0	27	
	FNU	B2S						1,325	yes	1,51	20	1,71	1,43	1,508	0,3418	22,6	20	2	0	22	
	FNU	N3S						-0,052	yes	3,84	15	3,825	3,83	3,847	0,1763	4,6	25	1	0	26	

Outlier test failed: C - Cochran, G1 - Grubbs(1-outlier algorithm), G2 - Grubbs(2-outliers algorithm), H - Hampel, M - manual

Analyte	Unit	Sample	z-Graphics						Z- value	Outl test OK	Assigned value	2* Targ SD%	Lab's result	Md.	Mean	SD	SD%	Pas- sed	Outl. fail- ed	Mis- sing	Num of labs
			-3	-2	-1	0	+1	+2													
Laboratory 15																					
a-chlorophyll	abs/cm	A1K						-0,551	yes	0,0689	10	0,067	0,0689	0,06905	0,00215	3,1	18	3	0	21	
	µg/l	B2K						-0,009	yes	11,4	20	11,39	11,4	11,36	0,7749	6,8	21	0	0	21	
	µg/l	N3K						-0,209	yes	25,4	20	24,87	25,65	25,15	1,938	7,7	20	0	0	20	
Colour-1	mg/l, Pt	A1V						-1,667	yes	25	24	20	25	23,8	3,142	13,2	22	0	0	22	
	mg/l, Pt	B2S						-0,833	yes	12,5	48	10	13	12,33	3,108	25,1	21	0	0	21	
	mg/l, Pt	N3S						1,491	yes	35,5	17	40	35	35,46	4,364	12,3	24	0	0	24	
conductivity	mS/m	A1J						0,623	yes	9,63	5	9,78	9,64	9,631	0,2316	2,4	30	0	0	30	
	mS/m	B2H						0,530	yes	302	5	306	302	301,9	5,809	1,9	24	0	0	24	
	mS/m	N3H						0,366	yes	13,1	5	13,22	13,11	13,1	0,2331	1,8	28	1	0	29	
N-NH4	µg/l	A1N						0,503	yes	35,5	15	36,84	35,49	35,39	2,506	7,1	30	2	1	33	
	µg/l	B2N						0,622	yes	7,9	35	8,76	8,1	8,381	2,167	25,8	23	1	0	24	
	µg/l	N3N						-1,216	yes	81,7	15	74,25	81,1	81,47	5,489	6,7	27	2	0	29	
N-NO2+NO3	µg/l	A1N						-0,206	yes	194	10	192	191,5	194,3	23,41	12,0	29	2	1	32	
	µg/l	B2N						0,644	yes	404	10	417	405,2	403,6	15,7	3,9	26	0	0	26	
	µg/l	N3N						0,957	yes	439	10	460	440,5	437,7	17,77	4,1	28	1	0	29	
Ntot	µg/l	A1N						-0,302	yes	353	15	345	345	345,4	18,41	5,3	27	3	1	31	
	µg/l	B2N						-0,030	yes	439	15	438	437,5	441,4	21,08	4,8	21	3	1	25	
	µg/l	N3N						0,063	yes	849	15	853	853,5	855,5	49,12	5,7	25	2	1	28	
P-PO4	µg/l	A1P						0,667	yes	21	10	21,7	20,6	20,74	1,082	5,2	27	2	0	29	
	µg/l	B2P						0,942	yes	63,7	10	66,7	63,95	63,97	3,62	5,7	24	1	0	25	
	µg/l	N3P						1,119	yes	14,3	15	15,5	13,94	14,07	1,374	9,8	25	2	0	27	
pH		A1H						0,098	yes	7,26	2,8	7,27	7,27	7,25	0,05548	0,8	30	1	0	31	
		B2H						0,000	yes	7,32	4,1	7,32	7,33	7,313	0,1376	1,9	25	0	0	25	
		N3H						0,701	yes	7,68	2,6	7,75	7,695	7,682	0,07041	0,9	28	1	0	29	
Ptot	µg/l	A1P						-0,516	yes	31	10	30,2	29,9	29,99	1,899	6,3	31	0	0	31	
	µg/l	B2P						-0,351	yes	79,8	10	78,4	80,9	80,58	4,396	5,5	25	1	0	26	
	µg/l	N3P						0,286	yes	21	10	21,3	21	21,06	1,274	6	28	0	0	28	
Turbidity	FNU	A1S						-2,358	yes	3,28	15	2,7	3,265	3,258	0,2747	8,4	25	2	0	27	
	FNU	B2S						-1,457	yes	1,51	20	1,29	1,43	1,508	0,3418	22,6	20	2	0	22	
	FNU	N3S						0,208	yes	3,84	15	3,9	3,83	3,847	0,1763	4,6	25	1	0	26	
Laboratory 16																					
a-chlorophyll	abs/cm	A1K						0,232	yes	0,0689	10	0,0697	0,0689	0,06905	0,00215	3,1	18	3	0	21	
	µg/l	B2K						-0,175	yes	11,4	20	11,2	11,4	11,36	0,7749	6,8	21	0	0	21	
	µg/l	N3K						-0,197	yes	25,4	20	24,9	25,65	25,15	1,938	7,7	20	0	0	20	
Colour-1	mg/l, Pt	A1V						-1,667	yes	25	24	20	25	23,8	3,142	13,2	22	0	0	22	
	mg/l, Pt	B2S						-2,500	yes	12,5	48	5	13	12,33	3,108	25,1	21	0	0	21	
	mg/l, Pt	N3S						-1,823	yes	35,5	17	30	35	35,46	4,364	12,3	24	0	0	24	
conductivity	mS/m	A1J						1,994	yes	9,63	5	10,11	9,64	9,631	0,2316	2,4	30	0	0	30	
	mS/m	B2H						0,755	yes	302	5	307,7	302	301,9	5,809	1,9	24	0	0	24	
	mS/m	N3H						-0,794	yes	13,1	5	12,84	13,11	13,1	0,2331	1,8	28	1	0	29	
N-NH4	µg/l	A1N						-0,770	yes	35,5	15	33,45	35,49	35,39	2,506	7,1	30	2	1	33	
	µg/l	B2N						0,503	yes	7,9	35	8,595	8,1	8,381	2,167	25,8	23	1	0	24	
	µg/l	N3N						-0,898	yes	81,7	15	76,2	81,1	81,47	5,489	6,7	27	2	0	29	
N-NO2+NO3	µg/l	A1N						0,309	yes	194	10	197	191,5	194,3	23,41	12,0	29	2	1	32	
	µg/l	B2N						0,693	yes	404	10	418	405,2	403,6	15,7	3,9	26	0	0	26	
	µg/l	N3N						0,592	yes	439	10	452	440,5	437,7	17,77	4,1	28	1	0	29	
Ntot	µg/l	A1N						-0,302	yes	353	15	345	345	345,4	18,41	5,3	27	3	1	31	
	µg/l	B2N						-0,182	yes	439	15	433	437,5	441,4	21,08	4,8	21	3	1	25	
	µg/l	N3N						0,126	yes	849	15	857	853,5	855,5	49,12	5,7	25	2	1	28	
P-PO4	µg/l	A1P						-0,381	yes	21	10	20,6	20,6	20,74	1,082	5,2	27	2	0	29	
	µg/l	B2P						-0,094	yes	63,7	10	63,4	63,95	63,97	3,62	5,7	24	1	0	25	
	µg/l	N3P						-0,932	yes	14,3	15	13,3	13,94	14,07	1,374	9,8	25	2	0	27	
pH		A1H						0,492	yes	7,26	2,8	7,31	7,27	7,25	0,05548	0,8	30	1	0	31	
		B2H						0,666	yes	7,32	4,1	7,42	7,33	7,313	0,1376	1,9	25	0	0	25	
		N3H						0,100	yes	7,68	2,6	7,69	7,695	7,682	0,07041	0,9	28	1	0	29	
Ptot	µg/l	A1P						1,161	yes	31	10	32,8	29,9	29,99	1,899	6,3	31	0	0	31	
	µg/l	B2P						1,980	yes	79,8	10	87,7	80,9	80,58	4,396	5,5	25	1	0	26	
	µg/l	N3P						0,952	yes	21	10	22,0	21	21,06	1,274	6	28	0	0	28	
Turbidity	FNU	A1S						-0,244	yes	3,28	15	3,22	3,265	3,258	0,2747	8,4	25	2	0	27	
	FNU	B2S						0,861	yes	1,51	20	1,64	1,43	1,508	0,3418	22,6	20	2	0	22	
	FNU	N3S						-0,121	yes	3,84	15	3,805	3,83	3,847	0,1763	4,6	25	1	0	26	

Outlier test failed: C - Cochran, G1 - Grubbs(1-outlier algorithm), G2 - Grubbs(2-outliers algorithm), H - Hampel, M - manual

Analyte	Unit	Sample	z-Graphics						Z- value	Outl test OK	Assigned value	2* Targ SD%	Lab's result	Md.	Mean	SD	SD%	Pas- sed	Outl. fail- ed	Mis- sing	Num of labs
			-3	-2	-1	0	+1	+2													
Laboratory 17																					
a-chlorophyll	abs/cm µg/l	A1K						-0,029	yes	0,0689	10	0,0688	0,0689	0,06905	0,00215	3,1	18	3	0	21	
		B2K						-0,351	yes	11,4	20	11,0	11,4	11,36	0,7749	6,8	21	0	0	21	
		N3K						0,236	yes	25,4	20	26,0	25,65	25,15	1,938	7,7	20	0	0	20	
Colour-1	mg/l, Pt	A1V						-1,667	yes	25	24	20	25	23,8	3,142	13,2	22	0	0	22	
		B2S						-0,833	yes	12,5	48	10	13	12,33	3,108	25,1	21	0	0	21	
		N3S						-0,166	yes	35,5	17	35	35	35,46	4,364	12,3	24	0	0	24	
conductivity	mS/m	A1J						0,208	yes	9,63	5	9,68	9,64	9,631	0,2316	2,4	30	0	0	30	
		B2H						0,133	yes	302	5	303	302	301,9	5,809	1,9	24	0	0	24	
		N3H						0,611	yes	13,1	5	13,3	13,11	13,1	0,2331	1,8	28	1	0	29	
N-NH4	µg/l	A1N						0,113	yes	35,5	15	35,8	35,49	35,39	2,506	7,1	30	2	1	33	
		B2N						0,597	yes	7,9	35	8,725	8,1	8,381	2,167	25,8	23	1	0	24	
		N3N						-0,710	yes	81,7	15	77,35	81,1	81,47	5,489	6,7	27	2	0	29	
N-NO2+NO3	µg/l	A1N						-0,515	yes	194	10	189	191,5	194,3	23,41	12,0	29	2	1	32	
		B2N						-0,099	yes	404	10	402	405,2	403,6	15,7	3,9	26	0	0	26	
		N3N						-1,002	yes	439	10	417	440,5	437,7	17,77	4,1	28	1	0	29	
Ntot	µg/l	A1N						-0,340	yes	353	15	344	345	345,4	18,41	5,3	27	3	1	31	
		B2N						-0,030	yes	439	15	438	437,5	441,4	21,08	4,8	21	3	1	25	
		N3N						-0,189	yes	849	15	837	853,5	855,5	49,12	5,7	25	2	1	28	
P-PO4	µg/l	A1P						-0,286	yes	21	10	20,7	20,6	20,74	1,082	5,2	27	2	0	29	
		B2P						0,691	yes	63,7	10	65,9	63,95	63,97	3,62	5,7	24	1	0	25	
		N3P						3,170	H	14,3	15	17,7	13,94	14,07	1,374	9,8	25	2	0	27	
pH		A1H						0,295	yes	7,26	2,8	7,29	7,27	7,25	0,05548	0,8	30	1	0	31	
		B2H						1,066	yes	7,32	4,1	7,48	7,33	7,313	0,1376	1,9	25	0	0	25	
		N3H						0,701	yes	7,68	2,6	7,75	7,695	7,682	0,07041	0,9	28	1	0	29	
Ptot	µg/l	A1P						-0,645	yes	31	10	30,0	29,9	29,99	1,899	6,3	31	0	0	31	
		B2P						0,401	yes	79,8	10	81,4	80,9	80,58	4,396	5,5	25	1	0	26	
		N3P						-0,286	yes	21	10	20,7	21	21,06	1,274	6	28	0	0	28	
Turbidity	FNU	A1S						0,081	yes	3,28	15	3,3	3,265	3,258	0,2747	8,4	25	2	0	27	
		B2S						0,232	yes	1,51	20	1,545	1,43	1,508	0,3418	22,6	20	2	0	22	
		N3S						-0,486	yes	3,84	15	3,7	3,83	3,847	0,1763	4,6	25	1	0	26	
Laboratory 18																					
a-chlorophyll	abs/cm µg/l	A1K						-0,029	yes	0,0689	10	0,0688	0,0689	0,06905	0,00215	3,1	18	3	0	21	
		B2K						0,000	yes	11,4	20	11,4	11,4	11,36	0,7749	6,8	21	0	0	21	
		N3K						0,079	yes	25,4	20	25,6	25,65	25,15	1,938	7,7	20	0	0	20	
Colour-1	mg/l, Pt	A1V						0,000	yes	25	24	25	25	23,8	3,142	13,2	22	0	0	22	
		B2S						0,833	yes	12,5	48	15	13	12,33	3,108	25,1	21	0	0	21	
		N3S						-1,823	yes	35,5	17	30	35	35,46	4,364	12,3	24	0	0	24	
conductivity	mS/m	A1J						-0,997	yes	9,63	5	9,39	9,64	9,631	0,2316	2,4	30	0	0	30	
		B2H						-1,682	yes	302	5	289,3	302	301,9	5,809	1,9	24	0	0	24	
		N3H						-2,137	yes	13,1	5	12,4	13,11	13,1	0,2331	1,8	28	1	0	29	
N-NH4	µg/l	A1N						-0,376	yes	35,5	15	34,5	35,49	35,39	2,506	7,1	30	2	1	33	
		N3N						-0,114	yes	81,7	15	81	81,1	81,47	5,489	6,7	27	2	0	29	
N-NO2+NO3	µg/l	A1N						-0,619	yes	194	10	188	191,5	194,3	23,41	12,0	29	2	1	32	
		B2N						-0,297	yes	404	10	398	405,2	403,6	15,7	3,9	26	0	0	26	
		N3N						-0,410	yes	439	10	430	440,5	437,7	17,77	4,1	28	1	0	29	
Ntot	µg/l	A1N						-0,378	yes	353	15	343	345	345,4	18,41	5,3	27	3	1	31	
		B2N						-0,304	yes	439	15	429	437,5	441,4	21,08	4,8	21	3	1	25	
		N3N						-0,047	yes	849	15	846	853,5	855,5	49,12	5,7	25	2	1	28	
P-PO4	µg/l	A1P						-1,905	yes	21	10	19	20,6	20,74	1,082	5,2	27	2	0	29	
		B2P						-2,418	yes	63,7	10	56	63,95	63,97	3,62	5,7	24	1	0	25	
		N3P						-1,212	yes	14,3	15	13	13,94	14,07	1,374	9,8	25	2	0	27	
pH		A1H						0,000	yes	7,26	2,8	7,26	7,27	7,25	0,05548	0,8	30	1	0	31	
		B2H						0,733	yes	7,32	4,1	7,43	7,33	7,313	0,1376	1,9	25	0	0	25	
		N3H						0,501	yes	7,68	2,6	7,73	7,695	7,682	0,07041	0,9	28	1	0	29	
Ptot	µg/l	A1P						-0,645	yes	31	10	30	29,9	29,99	1,899	6,3	31	0	0	31	
		B2P						0,301	yes	79,8	10	81	80,9	80,58	4,396	5,5	25	1	0	26	
		N3P						-0,952	yes	21	10	20	21	21,06	1,274	6	28	0	0	28	
Turbidity	FNU	A1S						2,175	yes	3,28	15	3,815	3,265	3,258	0,2747	8,4	25	2	0	27	
		B2S						2,715	C	1,51	20	1,92	1,43	1,508	0,3418	22,6	20	2	0	22	
		N3S						0,451	yes	3,84	15	3,97	3,83	3,847	0,1763	4,6	25	1	0	26	

Outlier test failed: C - Cochran, G1 - Grubbs(1-outlier algorithm), G2 - Grubbs(2-outliers algorithm), H - Hampel, M - manual

Analyte	Unit	Sample	z-Graphics						Z- value	Outl test OK	Assigned value	2* Targ SD%	Lab's result	Md.	Mean	SD	SD%	Pas- sed	Outl. fail- ed	Mis- sing	Num of labs
			-3	-2	-1	0	+1	+2													
Laboratory 19																					
a-chlorophyll	abs/cm	A1K						0,029	yes	0,0689	10	0,069	0,0689	0,06905	0,00215	3,1	18	3	0	21	
	µg/l	B2K						0,000	yes	11,4	20	11,4	11,4	11,36	0,7749	6,8	21	0	0	21	
	µg/l	N3K						-0,039	yes	25,4	20	25,3	25,65	25,15	1,938	7,7	20	0	0	20	
Colour-1	mg/l, Pt	A1V						0,000	yes	25	24	25	25	23,8	3,142	13,2	22	0	0	22	
	mg/l, Pt	B2S						0,833	yes	12,5	48	15	13	12,33	3,108	25,1	21	0	0	21	
	mg/l, Pt	N3S						1,491	yes	35,5	17	40	35	35,46	4,364	12,3	24	0	0	24	
conductivity	mS/m	A1J						1,537	yes	9,63	5	10,0	9,64	9,631	0,2316	2,4	30	0	0	30	
	mS/m	B2H						1,325	yes	302	5	312	302	301,9	5,809	1,9	24	0	0	24	
	mS/m	N3H						1,527	yes	13,1	5	13,6	13,11	13,1	0,2331	1,8	28	1	0	29	
N-NH4	µg/l	A1N						0,601	yes	35,5	15	37,1	35,49	35,39	2,506	7,1	30	2	1	33	
	µg/l	B2N						-1,844	yes	7,9	35	5,35	8,1	8,381	2,167	25,8	23	1	0	24	
	µg/l	N3N						0,841	yes	81,7	15	86,85	81,1	81,47	5,489	6,7	27	2	0	29	
N-NO2+NO3	µg/l	A1N						-0,412	yes	194	10	190	191,5	194,3	23,41	12,0	29	2	1	32	
	µg/l	B2N						0,099	yes	404	10	406	405,2	403,6	15,7	3,9	26	0	0	26	
	µg/l	N3N						0,046	yes	439	10	440	440,5	437,7	17,77	4,1	28	1	0	29	
Ntot	µg/l	A1N						1,133	yes	353	15	383	345	345,4	18,41	5,3	27	3	1	31	
	µg/l	B2N						1,519	yes	439	15	489	437,5	441,4	21,08	4,8	21	3	1	25	
	µg/l	N3N						1,256	yes	849	15	929	853,5	855,5	49,12	5,7	25	2	1	28	
P-PO4	µg/l	A1P						-4,667	H	21	10	16,1	20,6	20,74	1,082	5,2	27	2	0	29	
	µg/l	B2P						-1,915	yes	63,7	10	57,6	63,95	63,97	3,62	5,7	24	1	0	25	
	µg/l	N3P						-2,704	yes	14,3	15	11,4	13,94	14,07	1,374	9,8	25	2	0	27	
pH		A1H						0,197	yes	7,26	2,8	7,28	7,27	7,25	0,05548	0,8	30	1	0	31	
		B2H						0,267	yes	7,32	4,1	7,36	7,33	7,313	0,1376	1,9	25	0	0	25	
		N3H						-0,300	yes	7,68	2,6	7,65	7,695	7,682	0,07041	0,9	28	1	0	29	
Ptot	µg/l	A1P						-1,806	yes	31	10	28,2	29,9	29,99	1,899	6,3	31	0	0	31	
	µg/l	B2P						-0,977	yes	79,8	10	75,9	80,9	80,58	4,396	5,5	25	1	0	26	
	µg/l	N3P						-1,048	yes	21	10	19,9	21	21,06	1,274	6	28	0	0	28	
Turbidity	FNU	A1S						0,569	C	3,28	15	3,42	3,265	3,258	0,2747	8,4	25	2	0	27	
	FNU	B2S						4,338	yes	1,51	20	2,165	1,43	1,508	0,3418	22,6	20	2	0	22	
	FNU	N3S						0,694	yes	3,84	15	4,04	3,83	3,847	0,1763	4,6	25	1	0	26	
Laboratory 20																					
a-chlorophyll	abs/cm	A1K						0,464	yes	0,0689	10	0,0705	0,0689	0,06905	0,00215	3,1	18	3	0	21	
	µg/l	B2K						-0,614	yes	11,4	20	10,7	11,4	11,36	0,7749	6,8	21	0	0	21	
	µg/l	N3K						-0,394	yes	25,4	20	24,4	25,65	25,15	1,938	7,7	20	0	0	20	
Colour-1	mg/l, Pt	A1V						0,000	yes	25	24	25	25	23,8	3,142	13,2	22	0	0	22	
	mg/l, Pt	B2S						0,833	yes	12,5	48	15	13	12,33	3,108	25,1	21	0	0	21	
	mg/l, Pt	N3S						1,491	yes	35,5	17	40	35	35,46	4,364	12,3	24	0	0	24	
Colour-2	mg/l, Pt	A1V						-0,667	yes	25	24	23	26,4	29,91	9,995	33,4	5	0	0	5	
	mg/l, Pt	B2S						16,3	yes	16,3		17	17	16,31	3,025	18,5	3	0	0	3	
	mg/l, Pt	N3S						45,9	yes	45,9		51	42,5	40,38	10,83	26,8	4	0	0	4	
conductivity	mS/m	A1J						-0,955	yes	9,63	5	9,4	9,64	9,631	0,2316	2,4	30	0	0	30	
	mS/m	B2H						-0,662	yes	302	5	297	302	301,9	5,809	1,9	24	0	0	24	
	mS/m	N3H						-0,611	yes	13,1	5	12,9	13,11	13,1	0,2331	1,8	28	1	0	29	
N-NH4	µg/l	A1N						0,056	yes	35,5	15	35,65	35,49	35,39	2,506	7,1	30	2	1	33	
	µg/l	B2N						0,148	yes	7,9	35	8,105	8,1	8,381	2,167	25,8	23	1	0	24	
	µg/l	N3N						-0,465	yes	81,7	15	78,85	81,1	81,47	5,489	6,7	27	2	0	29	
N-NO2+NO3	µg/l	A1N						-0,412	yes	194	10	190	191,5	194,3	23,41	12,0	29	2	1	32	
	µg/l	B2N						0,446	yes	404	10	413	405,2	403,6	15,7	3,9	26	0	0	26	
	µg/l	N3N						0,456	yes	439	10	449	440,5	437,7	17,77	4,1	28	1	0	29	
Ntot	µg/l	A1N						0,113	yes	353	15	356	345	345,4	18,41	5,3	27	3	1	31	
	µg/l	B2N						0,152	yes	439	15	444	437,5	441,4	21,08	4,8	21	3	1	25	
	µg/l	N3N						0,518	yes	849	15	882	853,5	855,5	49,12	5,7	25	2	1	28	
P-PO4	µg/l	A1P						-0,476	yes	21	10	20,5	20,6	20,74	1,082	5,2	27	2	0	29	
	µg/l	B2P						-0,094	yes	63,7	10	63,4	63,95	63,97	3,62	5,7	24	1	0	25	
	µg/l	N3P						-1,119	yes	14,3	15	13,1	13,94	14,07	1,374	9,8	25	2	0	27	
pH		A1H						0,295	yes	7,26	2,8	7,29	7,27	7,25	0,05548	0,8	30	1	0	31	
		B2H						0,400	yes	7,32	4,1	7,38	7,33	7,313	0,1376	1,9	25	0	0	25	
		N3H						0,401	yes	7,68	2,6	7,72	7,695	7,682	0,07041	0,9	28	1	0	29	
Ptot	µg/l	A1P						1,097	yes	31	10	32,7	29,9	29,99	1,899	6,3	31	0	0	31	
	µg/l	B2P						0,150	yes	79,8	10	80,4	80,9	80,58	4,396	5,5	25	1	0	26	
	µg/l	N3P						1,143	yes	21	10	22,2	21	21,06	1,274	6	28	0	0	28	
Turbidity	FNU	A1S						-0,366	yes	3,28	15	3,19	3,265	3,258	0,2747	8,4	25	2	0	27	
	FNU	B2S						1,291	yes	1,51	20	1,705	1,43	1,508	0,3418	22,6	20	2	0	22	
	FNU	N3S						-0,052	yes	3,84	15	3,825	3,83	3,847	0,1763	4,6	25	1	0	26	

Outlier test failed: C - Cochran, G1 - Grubbs(1-outlier algorithm), G2 - Grubbs(2-outliers algorithm), H - Hampel, M - manual

SYKE - Interlaboratory comparison test 1/2011

Analyte	Unit	Sample	z-Graphics						Z- value	Outl test OK	Assigned value	2* Targ SD%	Lab's result	Md.	Mean	SD	SD%	Pas- sed	Outl. fail- ed	Mis- sing	Num of labs
			-3	-2	-1	0	+1	+2													
Laboratory 21																					
a-chlorophyll	abs/cm	A1K						0,610	yes	0,0689	10	0,071	0,0689	0,06905	0,00215	3,1	18	3	0	21	
	µg/l	B2K						0,351	yes	11,4	20	11,8	11,4	11,36	0,7749	6,8	21	0	0	21	
	µg/l	N3K						0,118	yes	25,4	20	25,7	25,65	25,15	1,938	7,7	20	0	0	20	
Colour-1	mg/l, Pt	A1V						1,667	yes	25	24	30	25	23,8	3,142	13,2	22	0	0	22	
	mg/l, Pt	B2S						0,833	yes	12,5	48	15	13	12,33	3,108	25,1	21	0	0	21	
	mg/l, Pt	N3S						-0,166	yes	35,5	17	35	35	35,46	4,364	12,3	24	0	0	24	
conductivity	mS/m	A1J						0,125	yes	9,63	5	9,66	9,64	9,631	0,2316	2,4	30	0	0	30	
	mS/m	B2H						0,662	yes	302	5	307	302	301,9	5,809	1,9	24	0	0	24	
	mS/m	N3H						-0,305	yes	13,1	5	13,0	13,11	13,1	0,2331	1,8	28	1	0	29	
N-NH4	µg/l	A1N						-1,239	yes	35,5	15	32,2	35,49	35,39	2,506	7,1	30	2	1	33	
	µg/l	B2N						-1,302	yes	7,9	35	6,1	8,1	8,381	2,167	25,8	23	1	0	24	
	µg/l	N3N						-0,922	yes	81,7	15	76,05	81,1	81,47	5,489	6,7	27	2	0	29	
N-NO2+NO3	µg/l	A1N						0,103	yes	194	10	195	191,5	194,3	23,41	12,0	29	2	1	32	
	µg/l	B2N						0,050	yes	404	10	405	405,2	403,6	15,7	3,9	26	0	0	26	
	µg/l	N3N						-0,182	yes	439	10	435	440,5	437,7	17,77	4,1	28	1	0	29	
Ntot	µg/l	A1N						0,038	yes	353	15	354	345	345,4	18,41	5,3	27	3	1	31	
	µg/l	B2N						0,304	yes	439	15	449	437,5	441,4	21,08	4,8	21	3	1	25	
	µg/l	N3N						0,079	yes	849	15	854	853,5	855,5	49,12	5,7	25	2	1	28	
P-PO4	µg/l	A1P						-0,286	yes	21	10	20,7	20,6	20,74	1,082	5,2	27	2	0	29	
	µg/l	B2P						0,031	yes	63,7	10	63,8	63,95	63,97	3,62	5,7	24	1	0	25	
	µg/l	N3P						-0,466	yes	14,3	15	13,8	13,94	14,07	1,374	9,8	25	2	0	27	
pH		A1H						0,197	yes	7,26	2,8	7,28	7,27	7,25	0,05548	0,8	30	1	0	31	
		B2H						-0,600	yes	7,32	4,1	7,23	7,33	7,313	0,1376	1,9	25	0	0	25	
		N3H						0,701	yes	7,68	2,6	7,75	7,695	7,682	0,07041	0,9	28	1	0	29	
Ptot	µg/l	A1P						0,387	yes	31	10	31,6	29,9	29,99	1,899	6,3	31	0	0	31	
	µg/l	B2P						0,827	yes	79,8	10	83,1	80,9	80,58	4,396	5,5	25	1	0	26	
	µg/l	N3P						0,571	yes	21	10	21,6	21	21,06	1,274	6	28	0	0	28	
Turbidity	FNU	A1S						1,382	yes	3,28	15	3,62	3,265	3,258	0,2747	8,4	25	2	0	27	
	FNU	B2S						0,596	yes	1,51	20	1,6	1,43	1,508	0,3418	22,6	20	2	0	22	
	FNU	N3S						-0,191	yes	3,84	15	3,785	3,83	3,847	0,1763	4,6	25	1	0	26	
Laboratory 22																					
a-chlorophyll	abs/cm	A1K						-0,377	yes	0,0689	10	0,0676	0,0689	0,06905	0,00215	3,1	18	3	0	21	
	µg/l	B2K						0,439	yes	11,4	20	11,9	11,4	11,36	0,7749	6,8	21	0	0	21	
	µg/l	N3K						0,433	yes	25,4	20	26,5	25,65	25,15	1,938	7,7	20	0	0	20	
Colour-1	mg/l, Pt	B2S						-1,667	yes	12,5	48	7,5	13	12,33	3,108	25,1	21	0	0	21	
	mg/l, Pt	N3S						-0,166	yes	35,5	17	35	35	35,46	4,364	12,3	24	0	0	24	
conductivity	mS/m	A1J						-0,125	yes	9,63	5	9,6	9,64	9,631	0,2316	2,4	30	0	0	30	
	mS/m	B2H						-0,265	yes	302	5	300,0	302	301,9	5,809	1,9	24	0	0	24	
	mS/m	N3H						-0,305	yes	13,1	5	13,0	13,11	13,1	0,2331	1,8	28	1	0	29	
N-NH4	µg/l	A1N						0,038	yes	35,5	15	35,6	35,49	35,39	2,506	7,1	30	2	1	33	
	µg/l	B2N						0,145	yes	7,9	35	8,1	8,1	8,381	2,167	25,8	23	1	0	24	
	µg/l	N3N						0,277	yes	81,7	15	83,4	81,1	81,47	5,489	6,7	27	2	0	29	
N-NO2+NO3	µg/l	A1N						0,206	yes	194	10	196	191,5	194,3	23,41	12,0	29	2	1	32	
	µg/l	B2N						0,346	yes	404	10	411	405,2	403,6	15,7	3,9	26	0	0	26	
	µg/l	N3N						-0,137	yes	439	10	436	440,5	437,7	17,77	4,1	28	1	0	29	
Ntot	µg/l	A1N						-0,302	yes	353	15	345	345	345,4	18,41	5,3	27	3	1	31	
	µg/l	B2N						-0,061	yes	439	15	437	437,5	441,4	21,08	4,8	21	3	1	25	
	µg/l	N3N						-0,047	yes	849	15	846	853,5	855,5	49,12	5,7	25	2	1	28	
P-PO4	µg/l	A1P						-2,095	yes	21	10	18,8	20,6	20,74	1,082	5,2	27	2	0	29	
	µg/l	B2P						-1,507	yes	63,7	10	58,9	63,95	63,97	3,62	5,7	24	1	0	25	
	µg/l	N3P						-0,653	yes	14,3	15	13,6	13,94	14,07	1,374	9,8	25	2	0	27	
pH		A1H						-0,295	yes	7,26	2,8	7,23	7,27	7,25	0,05548	0,8	30	1	0	31	
		B2H						0,067	yes	7,32	4,1	7,33	7,33	7,313	0,1376	1,9	25	0	0	25	
		N3H						0,501	yes	7,68	2,6	7,73	7,695	7,682	0,07041	0,9	28	1	0	29	
Ptot	µg/l	A1P						-2,581	yes	31	10	27	29,9	29,99	1,899	6,3	31	0	0	31	
	µg/l	B2P						-4,687	H	79,8	10	61,1	80,9	80,58	4,396	5,5	25	1	0	26	
	µg/l	N3P						-2,857	yes	21	10	18	21	21,06	1,274	6	28	0	0	28	
Turbidity	FNU	A1S						-0,325	yes	3,28	15	3,2	3,265	3,258	0,2747	8,4	25	2	0	27	
	FNU	B2S						-1,921	yes	1,51	20	1,22	1,43	1,508	0,3418	22,6	20	2	0	22	
	FNU	N3S						-0,139	yes	3,84	15	3,8	3,83	3,847	0,1763	4,6	25	1	0	26	

Outlier test failed: C - Cochran, G1 - Grubbs(1-outlier algorithm), G2 - Grubbs(2-outliers algorithm), H - Hampel, M - manual

Analyte	Unit	Sample	z-Graphics						Z- value	Outl test OK	Assigned value	2* Targ SD%	Lab's result	Md.	Mean	SD	SD%	Pas- sed	Outl. fail- ed	Mis- sing	Num of labs
			-3	-2	-1	0	+1	+2													
Laboratory 23																					
conductivity	mS/m	A1J						-1,703	yes	9,63	5	9,22	9,64	9,631	0,2316	2,4	30	0	0	30	
	mS/m	B2H						0,265	yes	302	5	304	302	301,9	5,809	1,9	24	0	0	24	
N-NH4	µg/l	A1N						1,315	yes	35,5	15	39	35,49	35,39	2,506	7,1	30	2	1	33	
	µg/l	B2N						0,926	yes	7,9	35	9,18	8,1	8,381	2,167	25,8	23	1	0	24	
N-NO2+NO3	µg/l	A1N						-0,825	yes	194	10	186	191,5	194,3	23,41	12,0	29	2	1	32	
	µg/l	B2N						-0,446	yes	404	10	395	405,2	403,6	15,7	3,9	26	0	0	26	
pH		A1H						-0,492	yes	7,26	2,8	7,21	7,27	7,25	0,05548	0,8	30	1	0	31	
		B2H						-1,733	yes	7,32	4,1	7,06	7,33	7,313	0,1376	1,9	25	0	0	25	
Ptot	µg/l	A1P						-1,613	yes	31	10	28,5	29,9	29,99	1,899	6,3	31	0	0	31	
	µg/l	B2P						-0,702	yes	79,8	10	77,0	80,9	80,58	4,396	5,5	25	1	0	26	
Laboratory 24																					
Colour-2	mg/l, Pt	A1V						0,467	yes	25	24	26,4	26,4	29,91	9,995	33,4	5	0	0	5	
conductivity	mS/m	A1J						-1,745	yes	9,63	5	9,21	9,64	9,631	0,2316	2,4	30	0	0	30	
N-NH4	µg/l	A1N						11,080	H	35,5	15	65	35,49	35,39	2,506	7,1	30	2	1	33	
Ntot	µg/l	A1N						-1,246	yes	353	15	320	345	345,4	18,41	5,3	27	3	1	31	
pH		A1H						-1,279	yes	7,26	2,8	7,13	7,27	7,25	0,05548	0,8	30	1	0	31	
Turbidity	FNU	A1S						-5,203	H	3,28	15	2	3,265	3,258	0,2747	8,4	25	2	0	27	
Laboratory 25																					
conductivity	mS/m	A1J						-0,706	yes	9,63	5	9,46	9,64	9,631	0,2316	2,4	30	0	0	30	
	mS/m	B2H						0,000	yes	302	5	302	302	301,9	5,809	1,9	24	0	0	24	
	mS/m	N3H						1,221	yes	13,1	5	13,5	13,11	13,1	0,2331	1,8	28	1	0	29	
pH		A1H						-6,789	H	7,26	2,8	6,57	7,27	7,25	0,05548	0,8	30	1	0	31	
		B2H						-1,333	yes	7,32	4,1	7,12	7,33	7,313	0,1376	1,9	25	0	0	25	
		N3H						0,901	yes	7,68	2,6	7,77	7,695	7,682	0,07041	0,9	28	1	0	29	
Laboratory 26																					
Colour-1	mg/l, Pt	A1V						-1,667	yes	25	24	20	25	23,8	3,142	13,2	22	0	0	22	
	mg/l, Pt	N3S						-3,480	yes	35,5	17	25	35	35,46	4,364	12,3	24	0	0	24	
N-NH4	µg/l	A1N						-0,282	yes	35,5	15	34,75	35,49	35,39	2,506	7,1	30	2	1	33	
	µg/l	N3N						-0,270	yes	81,7	15	80,04	81,1	81,47	5,489	6,7	27	2	0	29	
N-NO2+NO3	µg/l	A1N						82,510	H	194	10	994,3	191,5	194,3	23,41	12,0	29	2	1	32	
	µg/l	N3N						65,310	H	439	10	1872,5	440,5	437,7	17,77	4,1	28	1	0	29	
Turbidity	FNU	A1S						-0,203	yes	3,28	15	3,23	3,265	3,258	0,2747	8,4	25	2	0	27	
	FNU	N3S						0,420	yes	3,84	15	3,961	3,83	3,847	0,1763	4,6	25	1	0	26	
Laboratory 27																					
conductivity	mS/m	A1J						-0,125	yes	9,63	5	9,60	9,64	9,631	0,2316	2,4	30	0	0	30	
	mS/m	N3H						0,031	yes	13,1	5	13,11	13,11	13,1	0,2331	1,8	28	1	0	29	
N-NH4	µg/l	A1N						0,413	yes	35,5	15	36,6	35,49	35,39	2,506	7,1	30	2	1	33	
	µg/l	N3N						2,089	yes	81,7	15	94,5	81,1	81,47	5,489	6,7	27	2	0	29	
pH		A1H						0,098	yes	7,26	2,8	7,27	7,27	7,25	0,05548	0,8	30	1	0	31	
		N3H						-0,100	yes	7,68	2,6	7,67	7,695	7,682	0,07041	0,9	28	1	0	29	
Ptot	µg/l	A1P						-0,839	yes	31	10	29,7	29,9	29,99	1,899	6,3	31	0	0	31	
	µg/l	N3P						-0,191	yes	21	10	20,8	21	21,06	1,274	6	28	0	0	28	
Turbidity	FNU	A1S						0,264	yes	3,28	15	3,345	3,265	3,258	0,2747	8,4	25	2	0	27	
	FNU	N3S						0,087	yes	3,84	15	3,865	3,83	3,847	0,1763	4,6	25	1	0	26	
Laboratory 28																					
Colour-2	mg/l, Pt	A1V						7,533	yes	25	24	47,6	26,4	29,91	9,995	33,4	5	0	0	5	
	mg/l, Pt	N3S							yes	45,9		25,5	42,5	40,38	10,83	26,8	4	0	0	4	
conductivity	mS/m	A1J						0,291	yes	9,63	5	9,7	9,64	9,631	0,2316	2,4	30	0	0	30	
	mS/m	N3H						0,305	yes	13,1	5	13,2	13,11	13,1	0,2331	1,8	28	1	0	29	
N-NH4	µg/l	A1N						-1,728	yes	35,5	15	30,9	35,49	35,39	2,506	7,1	30	2	1	33	
	µg/l	N3N						-0,955	yes	81,7	15	75,85	81,1	81,47	5,489	6,7	27	2	0	29	
N-NO2+NO3	µg/l	A1N						-3,711	yes	194	10	158	191,5	194,3	23,41	12,0	29	2	1	32	
	µg/l	N3N						-1,503	yes	439	10	406	440,5	437,7	17,77	4,1	28	1	0	29	
Ntot	µg/l	A1N						-0,831	yes	353	15	331	345	345,4	18,41	5,3	27	3	1	31	
	µg/l	N3N						-0,236	yes	849	15	834	853,5	855,5	49,12	5,7	25	2	1	28	
P-PO4	µg/l	A1P						0,667	yes	21	10	21,7	20,6	20,74	1,082	5,2	27	2	0	29	
	µg/l	N3P						1,865	yes	14,3	15	16,3	13,94	14,07	1,374	9,8	25	2	0	27	
pH		A1H						-1,181	yes	7,26	2,8	7,14	7,27	7,25	0,05548	0,8	30	1	0	31	
		N3H						-1,202	yes	7,68	2,6	7,56	7,695	7,682	0,07041	0,9	28	1	0	29	
Ptot	µg/l	A1P						-1,935	yes	31	10	28,0	29,9	29,99	1,899	6,3	31	0	0	31	
	µg/l	N3P						-0,286	yes	21	10	20,7	21	21,06	1,274	6	28	0	0	28	
Turbidity	FNU	A1S						-0,589	yes	3,28	15	3,135	3,265	3,258	0,2747	8,4	25	2	0	27	
	FNU	N3S						-0,104	yes	3,84	15	3,81	3,83	3,847	0,1763	4,6	25	1	0	26	

Outlier test failed: C - Cochran, G1 - Grubbs(1-outlier algorithm), G2 - Grubbs(2-outliers algorithm), H - Hampel, M - manual

Analyte	Unit	Sample	z-Graphics						Z- value	Outl test OK	Assigned value	2* Targ SD%	Lab's result	Md.	Mean	SD	SD%	Pas- sed	Outl. fail- ed	Mis- sing	Num of labs
			-3	-2	-1	0	+1	+2													
Laboratory 29																					
a-chlorophyll	abs/cm	A1K						77,240	H	0,0689	10	0,335	0,0689	0,06905	0,00215	3,1	18	3	0	21	
	µg/l	B2K						-0,895	yes	11,4	20	10,38	11,4	11,36	0,7749	6,8	21	0	0	21	
	µg/l	N3K						-1,193	yes	25,4	20	22,37	25,65	25,15	1,938	7,7	20	0	0	20	
Colour-1	mg/l, Pt	A1V						0,000	yes	25	24	25	25	23,8	3,142	13,2	22	0	0	22	
	mg/l, Pt	B2S						0,833	yes	12,5	48	15	13	12,33	3,108	25,1	21	0	0	21	
	mg/l, Pt	N3S						-0,166	yes	35,5	17	35	35	35,46	4,364	12,3	24	0	0	24	
conductivity	mS/m	A1J						-0,415	yes	9,63	5	9,53	9,64	9,631	0,2316	2,4	30	0	0	30	
	mS/m	B2H						1,444	yes	302	5	312,9	302	301,9	5,809	1,9	24	0	0	24	
	mS/m	N3H						-0,427	yes	13,1	5	12,96	13,11	13,1	0,2331	1,8	28	1	0	29	
N-NH4	µg/l	A1N						0,901	yes	35,5	15	37,9	35,49	35,39	2,506	7,1	30	2	1	33	
	µg/l	N3N						0,922	yes	81,7	15	87,35	81,1	81,47	5,489	6,7	27	2	0	29	
N-NO2+NO3	µg/l	A1N						0,000	yes	194	10	194	191,5	194,3	23,41	12,0	29	2	1	32	
	µg/l	B2N						0,693	yes	404	10	418	405,2	403,6	15,7	3,9	26	0	0	26	
	µg/l	N3N						0,228	yes	439	10	444	440,5	437,7	17,77	4,1	28	1	0	29	
Ntot	µg/l	A1N						-0,113	yes	353	15	350	345	345,4	18,41	5,3	27	3	1	31	
	µg/l	B2N						0,699	yes	439	15	462	437,5	441,4	21,08	4,8	21	3	1	25	
	µg/l	N3N						0,879	yes	849	15	905	853,5	855,5	49,12	5,7	25	2	1	28	
P-PO4	µg/l	A1P						-0,381	yes	21	10	20,6	20,6	20,74	1,082	5,2	27	2	0	29	
	µg/l	B2P						0,251	yes	63,7	10	64,5	63,95	63,97	3,62	5,7	24	1	0	25	
	µg/l	N3P						0,373	yes	14,3	15	14,7	13,94	14,07	1,374	9,8	25	2	0	27	
pH		A1H						0,000	yes	7,26	2,8	7,26	7,27	7,25	0,05548	0,8	30	1	0	31	
		B2H						-2,532	yes	7,32	4,1	6,94	7,33	7,313	0,1376	1,9	25	0	0	25	
		N3H						-3,005	H	7,68	2,6	7,38	7,695	7,682	0,07041	0,9	28	1	0	29	
Ptot	µg/l	A1P						-1,226	yes	31	10	29,1	29,9	29,99	1,899	6,3	31	0	0	31	
	µg/l	B2P						0,351	yes	79,8	10	81,2	80,9	80,58	4,396	5,5	25	1	0	26	
	µg/l	N3P						-0,286	yes	21	10	20,7	21	21,06	1,274	6	28	0	0	28	
Turbidity	FNU	A1S						-0,935	yes	3,28	15	3,05	3,265	3,258	0,2747	8,4	25	2	0	27	
	FNU	B2S						-0,795	yes	1,51	20	1,39	1,43	1,508	0,3418	22,6	20	2	0	22	
	FNU	N3S						-1,875	yes	3,84	15	3,30	3,83	3,847	0,1763	4,6	25	1	0	26	
Laboratory 30																					
Colour-1	mg/l, Pt	A1V						0,000	yes	25	24	25	25	23,8	3,142	13,2	22	0	0	22	
	mg/l, Pt	B2S						-0,833	yes	12,5	48	10	13	12,33	3,108	25,1	21	0	0	21	
	mg/l, Pt	N3S						-0,166	yes	35,5	17	35	35	35,46	4,364	12,3	24	0	0	24	
conductivity	mS/m	A1J						0,955	yes	9,63	5	9,86	9,64	9,631	0,2316	2,4	30	0	0	30	
	mS/m	B2H						0,636	yes	302	5	306,8	302	301,9	5,809	1,9	24	0	0	24	
	mS/m	N3H						0,611	yes	13,1	5	13,3	13,11	13,1	0,2331	1,8	28	1	0	29	
N-NH4	µg/l	A1N						0,563	yes	35,5	15	37	35,49	35,39	2,506	7,1	30	2	1	33	
	µg/l	B2N						3,797	yes	7,9	35	13,15	8,1	8,381	2,167	25,8	23	1	0	24	
	µg/l	N3N						0,098	yes	81,7	15	82,3	81,1	81,47	5,489	6,7	27	2	0	29	
N-NO2+NO3	µg/l	A1N						-6,392	yes	194	10	132	191,5	194,3	23,41	12,0	29	2	1	32	
	µg/l	B2N						-2,426	yes	404	10	355	405,2	403,6	15,7	3,9	26	0	0	26	
	µg/l	N3N						-2,460	yes	439	10	385	440,5	437,7	17,77	4,1	28	1	0	29	
Ntot	µg/l	A1N						-1,284	yes	353	15	319	345	345,4	18,41	5,3	27	3	1	31	
	µg/l	B2N						-0,972	yes	439	15	407	437,5	441,4	21,08	4,8	21	3	1	25	
	µg/l	N3N						-0,754	yes	849	15	801	853,5	855,5	49,12	5,7	25	2	1	28	
P-PO4	µg/l	A1P						2,571	yes	21	10	23,7	20,6	20,74	1,082	5,2	27	2	0	29	
	µg/l	B2P						2,480	yes	63,7	10	71,6	63,95	63,97	3,62	5,7	24	1	0	25	
	µg/l	N3P						4,382	H	14,3	15	19,0	13,94	14,07	1,374	9,8	25	2	0	27	
pH		A1H						-0,197	yes	7,26	2,8	7,24	7,27	7,25	0,05548	0,8	30	1	0	31	
		B2H						1,333	yes	7,32	4,1	7,52	7,33	7,313	0,1376	1,9	25	0	0	25	
		N3H						1,102	yes	7,68	2,6	7,79	7,695	7,682	0,07041	0,9	28	1	0	29	
Ptot	µg/l	A1P						0,129	yes	31	10	31,2	29,9	29,99	1,899	6,3	31	0	0	31	
	µg/l	B2P						0,326	yes	79,8	10	81,1	80,9	80,58	4,396	5,5	25	1	0	26	
	µg/l	N3P						3,048	yes	21	10	24,2	21	21,06	1,274	6	28	0	0	28	
Turbidity	FNU	A1S						-0,122	yes	3,28	15	3,25	3,265	3,258	0,2747	8,4	25	2	0	27	
	FNU	B2S						-8,702	H	1,51	20	0,196	1,43	1,508	0,3418	22,6	20	2	0	22	
	FNU	N3S						-0,469	yes	3,84	15	3,705	3,83	3,847	0,1763	4,6	25	1	0	26	

Outlier test failed: C - Cochran, G1 - Grubbs(1-outlier algorithm), G2 - Grubbs(2-outliers algorithm), H - Hampel, M - manual

Analyte	Unit	Sample	z-Graphics					Z- value	Outl- test OK	Assigned value	2* Targ SD%	Lab's result	Md.	Mean	SD	SD%	Pas- sed	Outl- fai- led	Mis- sing	Num of labs
			-3	-2	-1	0	+1													
Laboratory 31																				
Colour-1	mg/l, Pt	B2S						-0,833	yes	12,5	48	10	13	12,33	3,108	25,1	21	0	0	21
	mg/l, Pt	N3S						-0,166	yes	35,5	17	35	35	35,46	4,364	12,3	24	0	0	24
conductivity	mS/m	B2H						-0,397	yes	302	5	299	302	301,9	5,809	1,9	24	0	0	24
	mS/m	N3H						-0,305	yes	13,1	5	13,0	13,11	13,1	0,2331	1,8	28	1	0	29
N-NH4	µg/l	A1N						0,939	yes	35,5	15	38	35,49	35,39	2,506	7,1	30	2	1	33
	µg/l	B2N						4,412	yes	7,9	35	14	8,1	8,381	2,167	25,8	23	1	0	24
	µg/l	N3N						0,783	yes	81,7	15	86,5	81,1	81,47	5,489	6,7	27	2	0	29
N-NO2+NO3	µg/l	A1N						1,443	yes	194	10	208	191,5	194,3	23,41	12,0	29	2	1	32
	µg/l	B2N						0,198	yes	404	10	408	405,2	403,6	15,7	3,9	26	0	0	26
	µg/l	N3N						-0,957	yes	439	10	418	440,5	437,7	17,77	4,1	28	1	0	29
Ntot	µg/l	A1N						-4,230	H	353	15	241	345	345,4	18,41	5,3	27	3	1	31
	µg/l	B2N						-11,610	H	439	15	56,7	437,5	441,4	21,08	4,8	21	3	1	25
	µg/l	N3N						-3,329	H	849	15	637	853,5	855,5	49,12	5,7	25	2	1	28
P-PO4	µg/l	A1P						-1,429	yes	21	10	19,5	20,6	20,74	1,082	5,2	27	2	0	29
	µg/l	B2P						0,879	yes	63,7	10	66,5	63,95	63,97	3,62	5,7	24	1	0	25
	µg/l	N3P						0,186	yes	14,3	15	14,5	13,94	14,07	1,374	9,8	25	2	0	27
pH		B2H						0,200	yes	7,32	4,1	7,35	7,33	7,313	0,1376	1,9	25	0	0	25
		N3H						0,000	yes	7,68	2,6	7,68	7,695	7,682	0,07041	0,9	28	1	0	29
Ptot	µg/l	A1P						1,806	yes	31	10	33,8	29,9	29,99	1,899	6,3	31	0	0	31
	µg/l	B2P						2,055	yes	79,8	10	88,0	80,9	80,58	4,396	5,5	25	1	0	26
	µg/l	N3P						2,190	yes	21	10	23,3	21	21,06	1,274	6	28	0	0	28
Turbidity	FNU	A1S						-1,159	yes	3,28	15	2,995	3,265	3,258	0,2747	8,4	25	2	0	27
	FNU	B2S						-3,609	yes	1,51	20	0,965	1,43	1,508	0,3418	22,6	20	2	0	22
	FNU	N3S						0,608	yes	3,84	15	4,015	3,83	3,847	0,1763	4,6	25	1	0	26
Laboratory 32																				
Colour-1	mg/l, Pt	A1V						-1,667	yes	25	24	20	25	23,8	3,142	13,2	22	0	0	22
	mg/l, Pt	N3S						-1,823	yes	35,5	17	30	35	35,46	4,364	12,3	24	0	0	24
conductivity	mS/m	A1J						0,166	yes	9,63	5	9,67	9,64	9,631	0,2316	2,4	30	0	0	30
	mS/m	N3H						-0,336	yes	13,1	5	12,99	13,11	13,1	0,2331	1,8	28	1	0	29
N-NH4	µg/l	A1N						0,038	yes	35,5	15	35,6	35,49	35,39	2,506	7,1	30	2	1	33
	µg/l	N3N						0,588	C	81,7	15	85,3	81,1	81,47	5,489	6,7	27	2	0	29
N-NO2+NO3	µg/l	A1N						1,732	yes	194	10	210,8	191,5	194,3	23,41	12,0	29	2	1	32
	µg/l	N3N						0,583	yes	439	10	451,8	440,5	437,7	17,77	4,1	28	1	0	29
Ntot	µg/l	A1N						-3,804	H	353	15	252,3	345	345,4	18,41	5,3	27	3	1	31
	µg/l	N3N						0,487	yes	849	15	880,0	853,5	855,5	49,12	5,7	25	2	1	28
P-PO4	µg/l	A1P						-0,952	yes	21	10	20,0	20,6	20,74	1,082	5,2	27	2	0	29
	µg/l	N3P						0,373	yes	14,3	15	14,7	13,94	14,07	1,374	9,8	25	2	0	27
pH		A1H						0,197	yes	7,26	2,8	7,28	7,27	7,25	0,05548	0,8	30	1	0	31
		N3H						0,601	yes	7,68	2,6	7,74	7,695	7,682	0,07041	0,9	28	1	0	29
Ptot	µg/l	A1P						0,581	yes	31	10	31,9	29,9	29,99	1,899	6,3	31	0	0	31
	µg/l	N3P						1,048	yes	21	10	22,1	21	21,06	1,274	6	28	0	0	28
Turbidity	FNU	A1S						0,244	yes	3,28	15	3,34	3,265	3,258	0,2747	8,4	25	2	0	27
	FNU	N3S						0,156	yes	3,84	15	3,885	3,83	3,847	0,1763	4,6	25	1	0	26

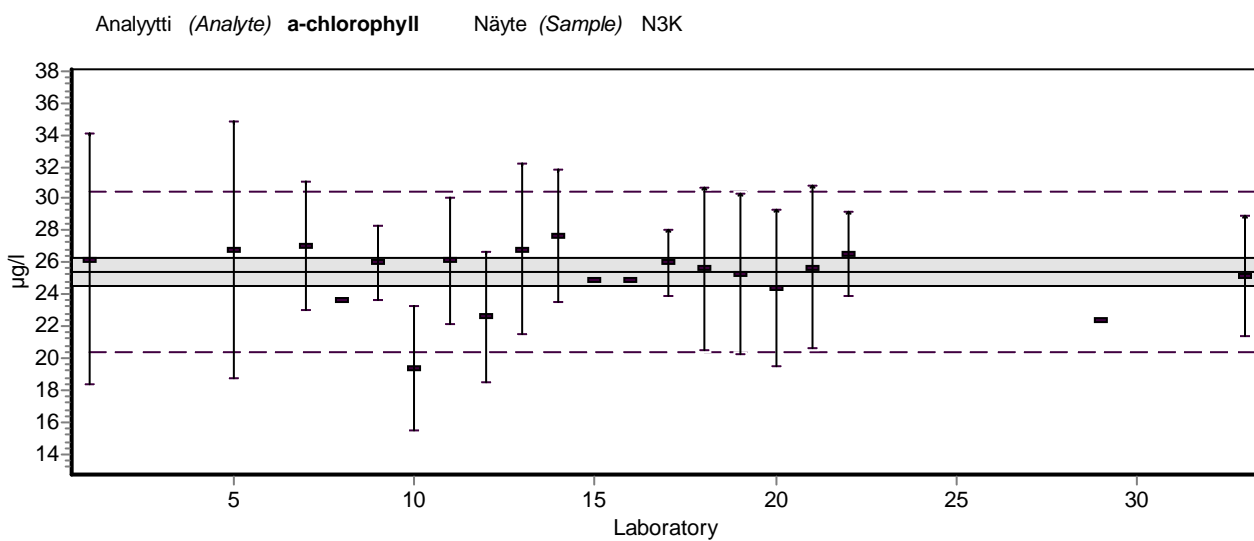
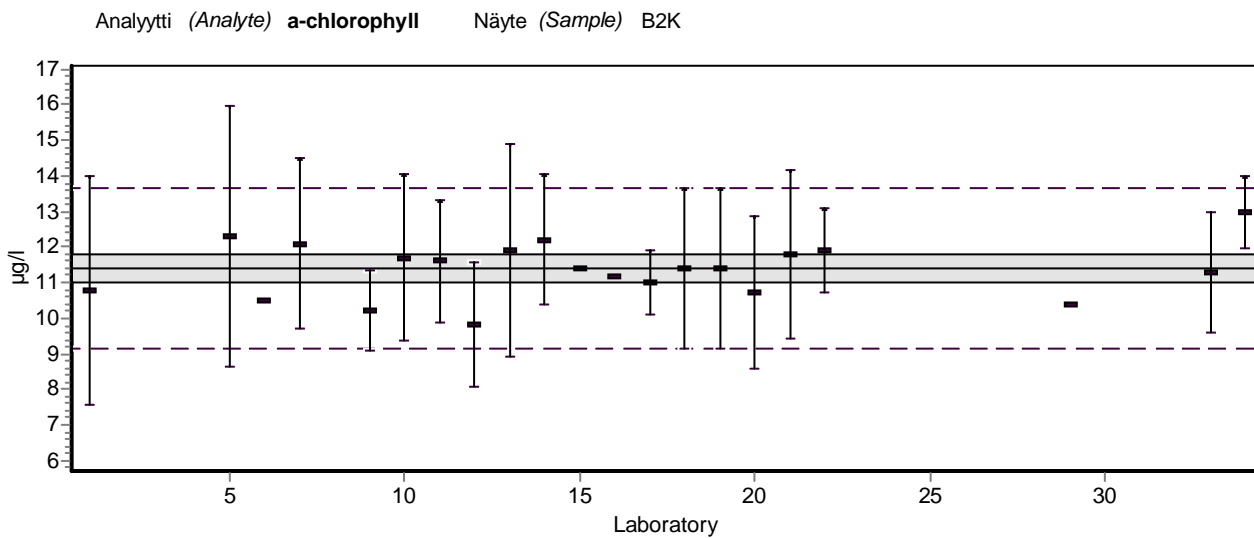
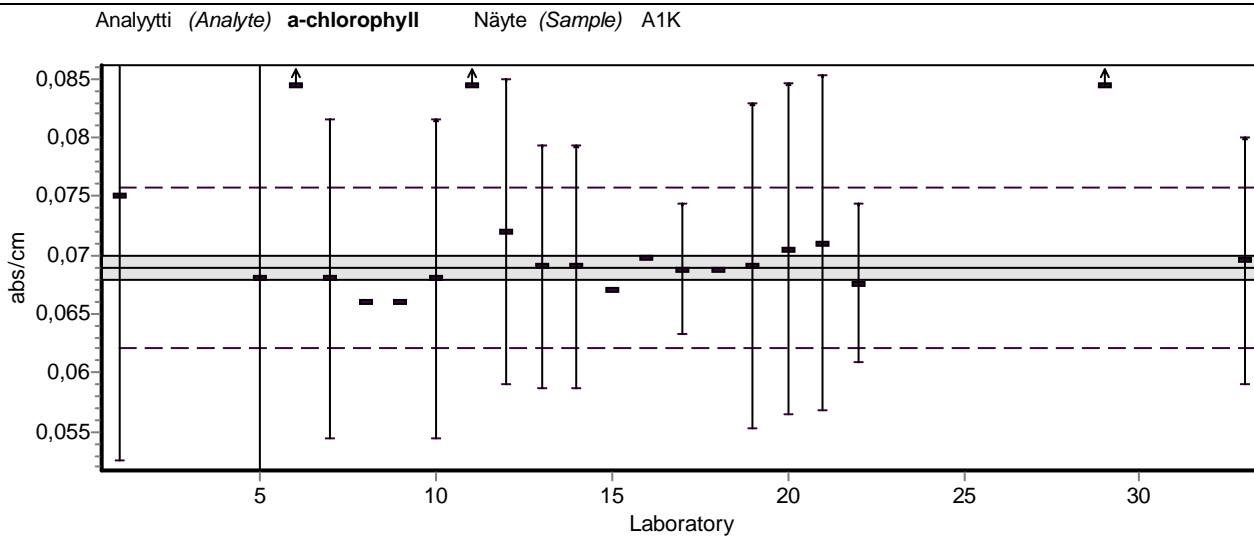
Outlier test failed: C - Cochran, G1 - Grubbs(1-outlier algorithm), G2 - Grubbs(2-outliers algorithm), H - Hampel, M - manual

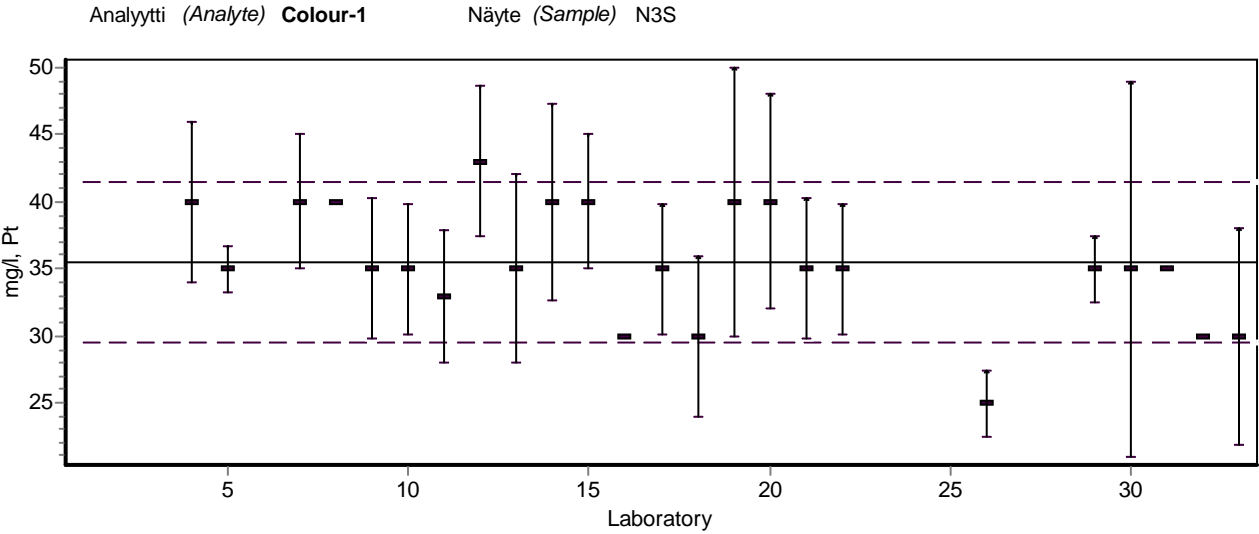
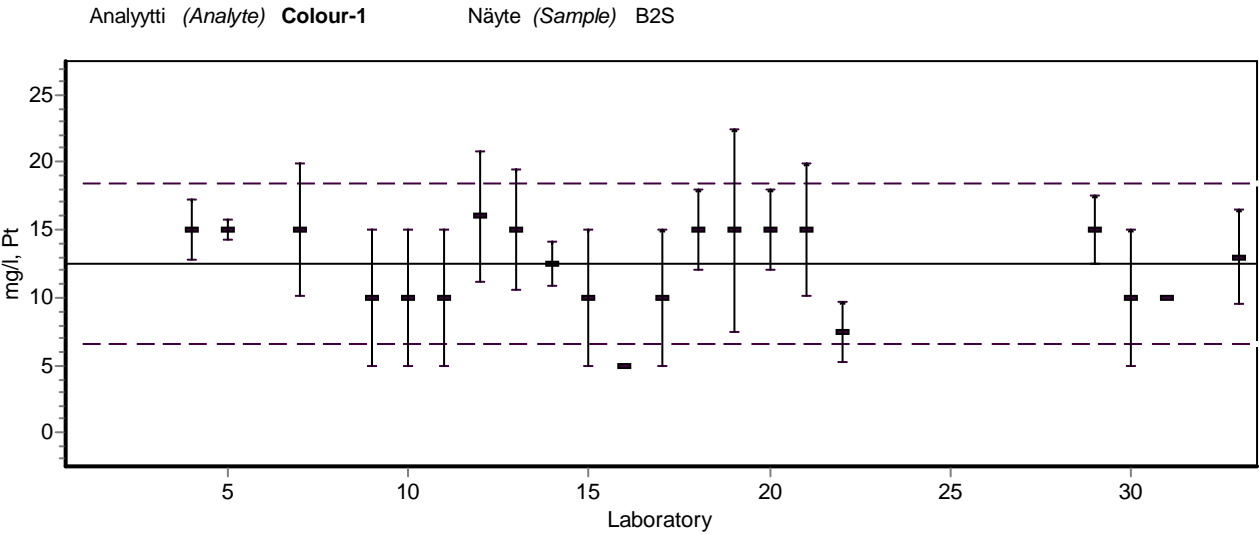
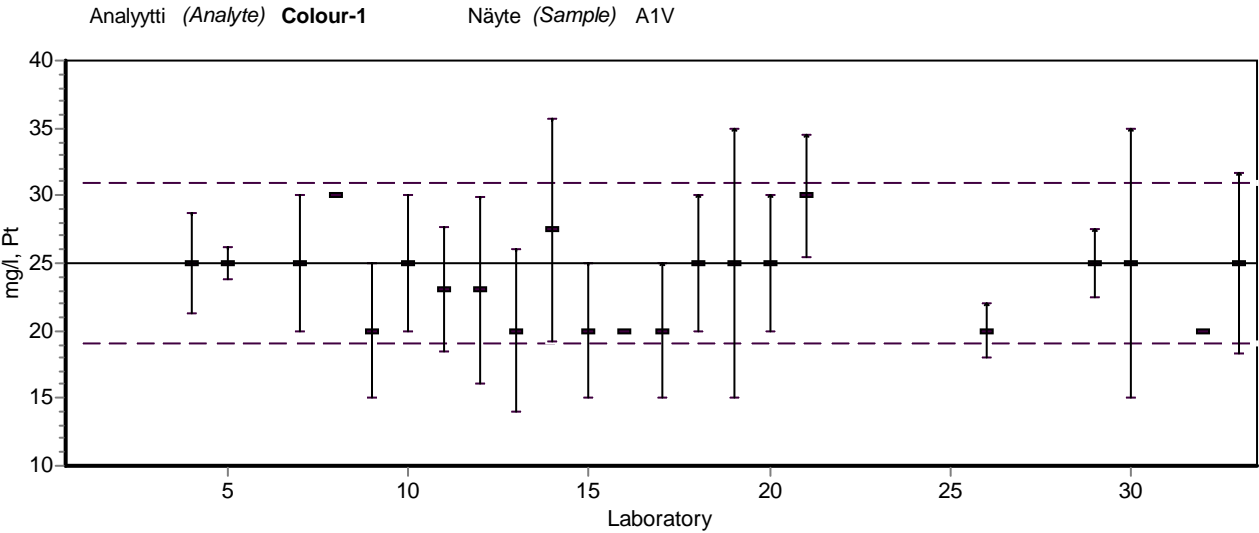
Analyte	Unit	Sample	z-Graphics					Z- value	Outl test OK	Assigned value	2* Targ SD%	Lab's result	Md.	Mean	SD	SD%	Pas- sed	Outl. fail- ed	Mis- sing	Num of labs	
			-3	-2	-1	0	+1														+2
Laboratory 33																					
a-chlorophyll	abs/cm	A1K						0,174	yes	0,0689	10	0,0695	0,0689	0,06905	0,00215	3,1	18	3	0	21	
	µg/l	B2K						-0,088	yes	11,4	20	11,3	11,4	11,36	0,7749	6,8	21	0	0	21	
	µg/l	N3K						-0,118	yes	25,4	20	25,1	25,65	25,15	1,938	7,7	20	0	0	20	
Colour-1	mg/l, Pt	A1V						0,000	yes	25	24	25	25	23,8	3,142	13,2	22	0	0	22	
	mg/l, Pt	B2S						0,167	yes	12,5	48	13	13	12,33	3,108	25,1	21	0	0	21	
	mg/l, Pt	N3S						-1,823	yes	35,5	17	30	35	35,46	4,364	12,3	24	0	0	24	
conductivity	mS/m	A1J						-1,786	yes	9,63	5	9,2	9,64	9,631	0,2316	2,4	30	0	0	30	
	mS/m	B2H						-0,265	yes	302	5	300	302	301,9	5,809	1,9	24	0	0	24	
	mS/m	N3H						-0,916	yes	13,1	5	12,8	13,11	13,1	0,2331	1,8	28	1	0	29	
N-NH4	µg/l	A1N						-0,526	yes	35,5	15	34,1	35,49	35,39	2,506	7,1	30	2	1	33	
	µg/l	B2N						-0,759	yes	7,9	35	6,85	8,1	8,381	2,167	25,8	23	1	0	24	
	µg/l	N3N						0,775	yes	81,7	15	86,45	81,1	81,47	5,489	6,7	27	2	0	29	
N-NO2+NO3	µg/l	A1N						-0,412	yes	194	10	190	191,5	194,3	23,41	12,0	29	2	1	32	
	µg/l	B2N						-0,297	yes	404	10	398	405,2	403,6	15,7	3,9	26	0	0	26	
	µg/l	N3N						-0,592	yes	439	10	426	440,5	437,7	17,77	4,1	28	1	0	29	
Ntot	µg/l	A1N						0,340	yes	353	15	362	345	345,4	18,41	5,3	27	3	1	31	
	µg/l	B2N						-0,213	yes	439	15	432	437,5	441,4	21,08	4,8	21	3	1	25	
	µg/l	N3N						0,173	yes	849	15	860	853,5	855,5	49,12	5,7	25	2	1	28	
P-PO4	µg/l	A1P						0,286	yes	21	10	21,3	20,6	20,74	1,082	5,2	27	2	0	29	
	µg/l	B2P						0,126	yes	63,7	10	64,1	63,95	63,97	3,62	5,7	24	1	0	25	
	µg/l	N3P						-0,186	yes	14,3	15	14,1	13,94	14,07	1,374	9,8	25	2	0	27	
pH		A1H						0,000	yes	7,26	2,8	7,26	7,27	7,25	0,05548	0,8	30	1	0	31	
		B2H						-0,533	yes	7,32	4,1	7,24	7,33	7,313	0,1376	1,9	25	0	0	25	
		N3H						0,801	yes	7,68	2,6	7,76	7,695	7,682	0,07041	0,9	28	1	0	29	
Ptot	µg/l	A1P						0,452	yes	31	10	31,7	29,9	29,99	1,899	6,3	31	0	0	31	
	µg/l	B2P						1,203	yes	79,8	10	84,6	80,9	80,58	4,396	5,5	25	1	0	26	
	µg/l	N3P						0,286	yes	21	10	21,3	21	21,06	1,274	6	28	0	0	28	
Turbidity	FNU	A1S						1,118	yes	3,28	15	3,555	3,265	3,258	0,2747	8,4	25	2	0	27	
	FNU	B2S						0,629	yes	1,51	20	1,605	1,43	1,508	0,3418	22,6	20	2	0	22	
	FNU	N3S						0,573	yes	3,84	15	4,005	3,83	3,847	0,1763	4,6	25	1	0	26	
Laboratory 34																					
a-chlorophyll	µg/l	B2K						1,377	yes	11,4	20	12,97	11,4	11,36	0,7749	6,8	21	0	0	21	
N-NH4	µg/l	A1N						-1,308	yes	35,5	15	32,02	35,49	35,39	2,506	7,1	30	2	1	33	
	µg/l	B2N						-0,513	yes	7,9	35	7,191	8,1	8,381	2,167	25,8	23	1	0	24	
N-NO2+NO3	µg/l	A1N						-1,470	yes	194	10	179,738	191,5	194,3	23,41	12,0	29	2	1	32	
	µg/l	B2N						-1,278	yes	404	10	378,175	405,2	403,6	15,7	3,9	26	0	0	26	
Ntot	µg/l	A1N						-0,232	yes	353	15	346,869	345	345,4	18,41	5,3	27	3	1	31	
	µg/l	B2N						-0,285	yes	439	15	429,623	437,5	441,4	21,08	4,8	21	3	1	25	
P-PO4	µg/l	A1P						-5,834	H	21	10	14,874	20,6	20,74	1,082	5,2	27	2	0	29	
	µg/l	B2P						-4,849	H	63,7	10	48,257	63,95	63,97	3,62	5,7	24	1	0	25	
pH		A1H						-0,010	yes	7,26	2,8	7,259	7,27	7,25	0,05548	0,8	30	1	0	31	
		B2H						-1,126	yes	7,32	4,1	7,151	7,33	7,313	0,1376	1,9	25	0	0	25	
Ptot	µg/l	A1P						-3,454	yes	31	10	25,646	29,9	29,99	1,899	6,3	31	0	0	31	
	µg/l	B2P						-2,518	yes	79,8	10	69,753	80,9	80,58	4,396	5,5	25	1	0	26	
Laboratory 35																					
N-NH4	µg/l	A1N						-2,817	yes	35,5	15	28	35,49	35,39	2,506	7,1	30	2	1	33	
	µg/l	B2N						13,450	H	7,9	35	26,5	8,1	8,381	2,167	25,8	23	1	0	24	
	µg/l	N3N						-5,663	H	81,7	15	47	81,1	81,47	5,489	6,7	27	2	0	29	
N-NO2+NO3	µg/l	A1N						5,773	yes	194	10	250	191,5	194,3	23,41	12,0	29	2	1	32	
	µg/l	B2N						1,782	yes	404	10	440	405,2	403,6	15,7	3,9	26	0	0	26	
	µg/l	N3N						0,957	yes	439	10	460	440,5	437,7	17,77	4,1	28	1	0	29	
Ntot	µg/l	A1N						-2,002	yes	353	15	300	345	345,4	18,41	5,3	27	3	1	31	
	µg/l	B2N						9,749	H	439	15	760	437,5	441,4	21,08	4,8	21	3	1	25	
	µg/l	N3N						2,686	yes	849	15	1020	853,5	855,5	49,12	5,7	25	2	1	28	
P-PO4	µg/l	A1P						0,000	yes	21	10	21	20,6	20,74	1,082	5,2	27	2	0	29	
	µg/l	B2P						2,292	yes	63,7	10	71	63,95	63,97	3,62	5,7	24	1	0	25	
	µg/l	N3P						2,517	yes	14,3	15	17	13,94	14,07	1,374	9,8	25	2	0	27	
Ptot	µg/l	A1P						-1,935	yes	31	10	28	29,9	29,99	1,899	6,3	31	0	0	31	
	µg/l	B2P						2,055	yes	79,8	10	88	80,9	80,58	4,396	5,5	25	1	0	26	
	µg/l	N3P						0,000	yes	21	10	21	21	21,06	1,274	6	28	0	0	28	
Turbidity	FNU	B2S						-0,927	yes	1,51	20	1,37	1,43	1,508	0,3418	22,6	20	2	0	22	

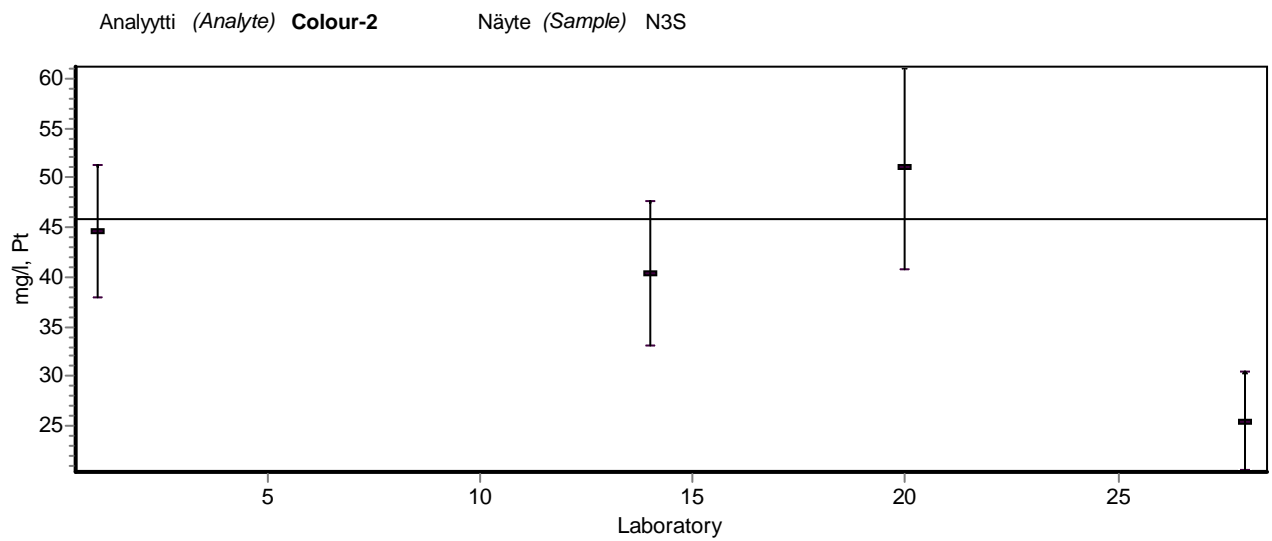
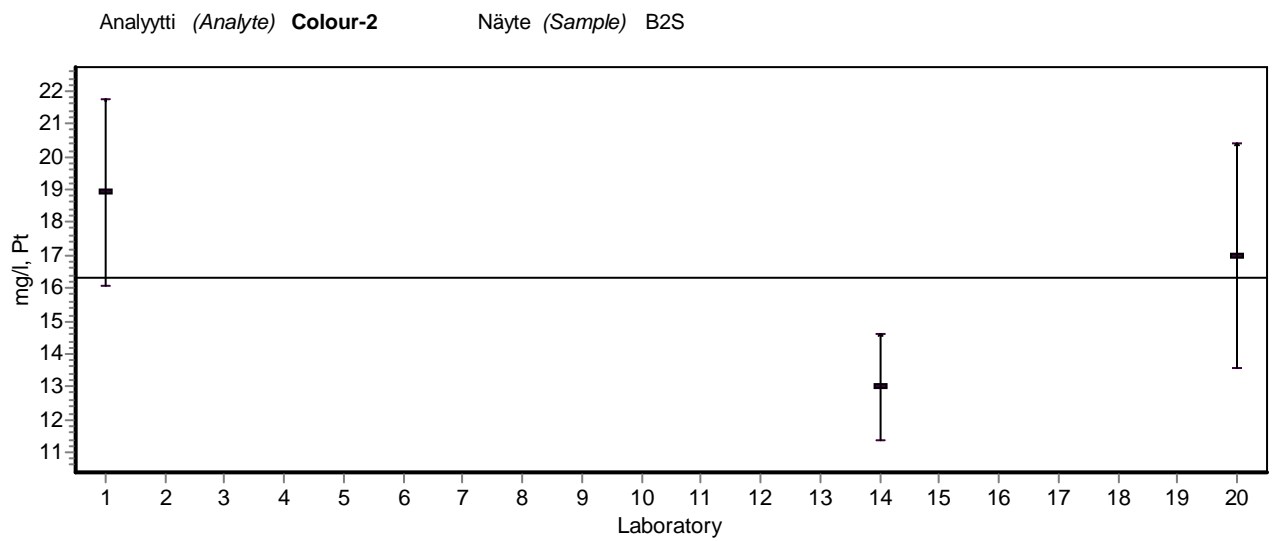
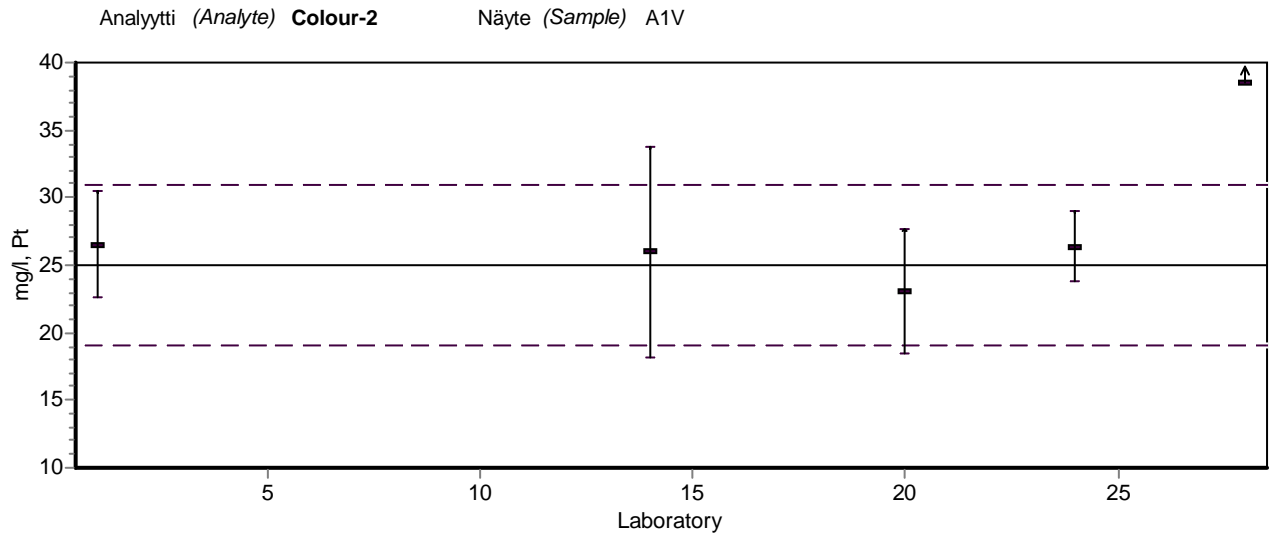
Outlier test failed: C - Cochran, G1 - Grubbs(1-outlier algorithm), G2 - Grubbs(2-outliers algorithm), H - Hampel, M - manual

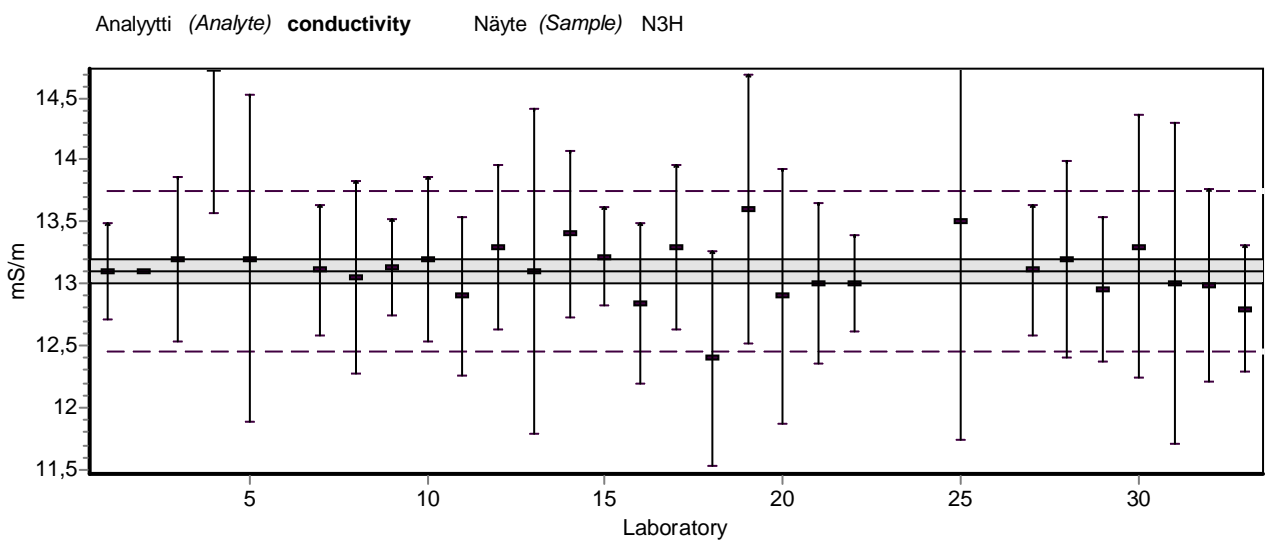
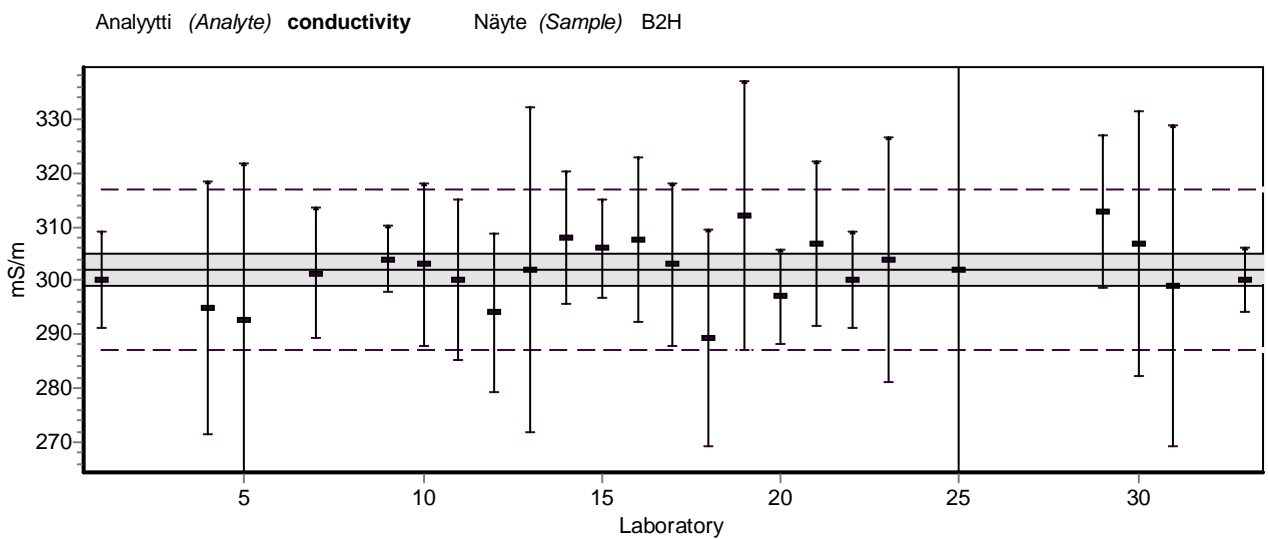
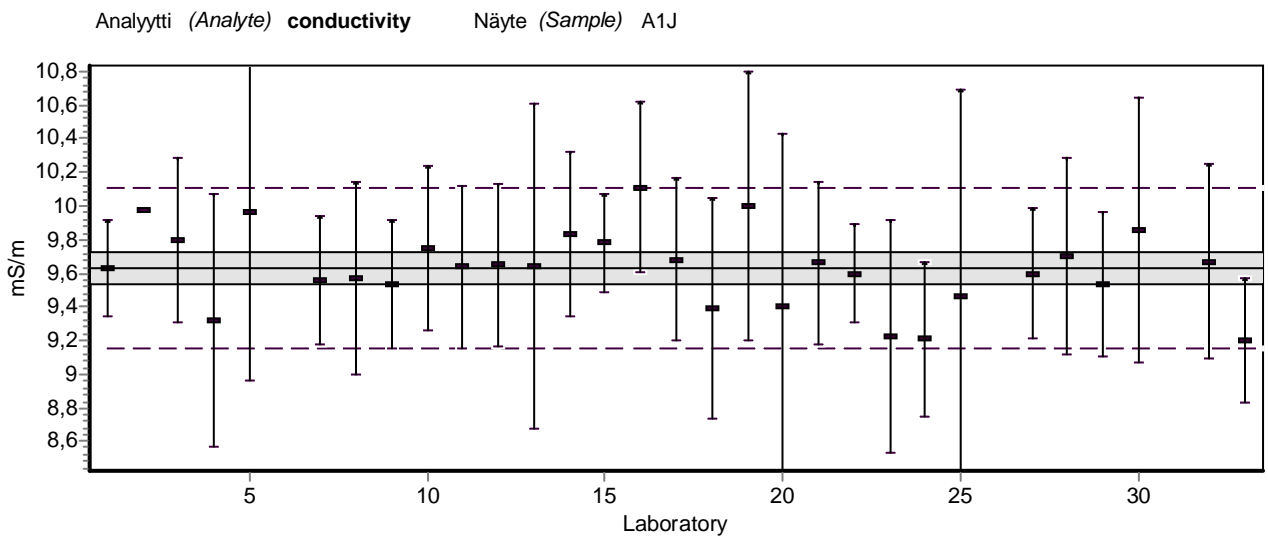
LIITE 9. LABORATORIOIDEN TULOKSET JA NIIDEN MITTAUSEPÄVARMUUDET

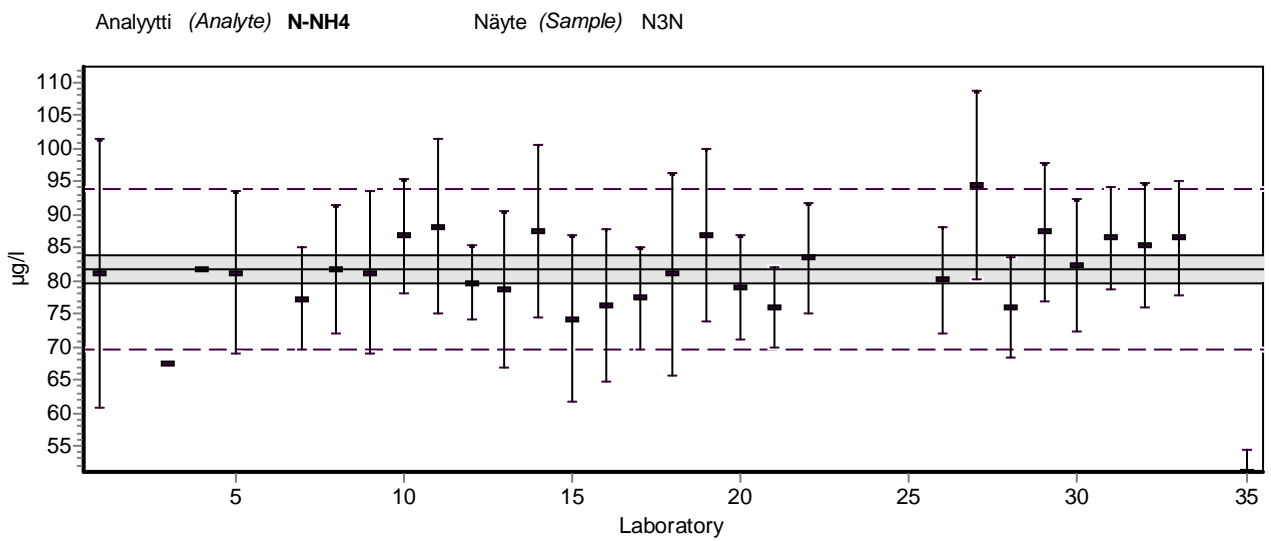
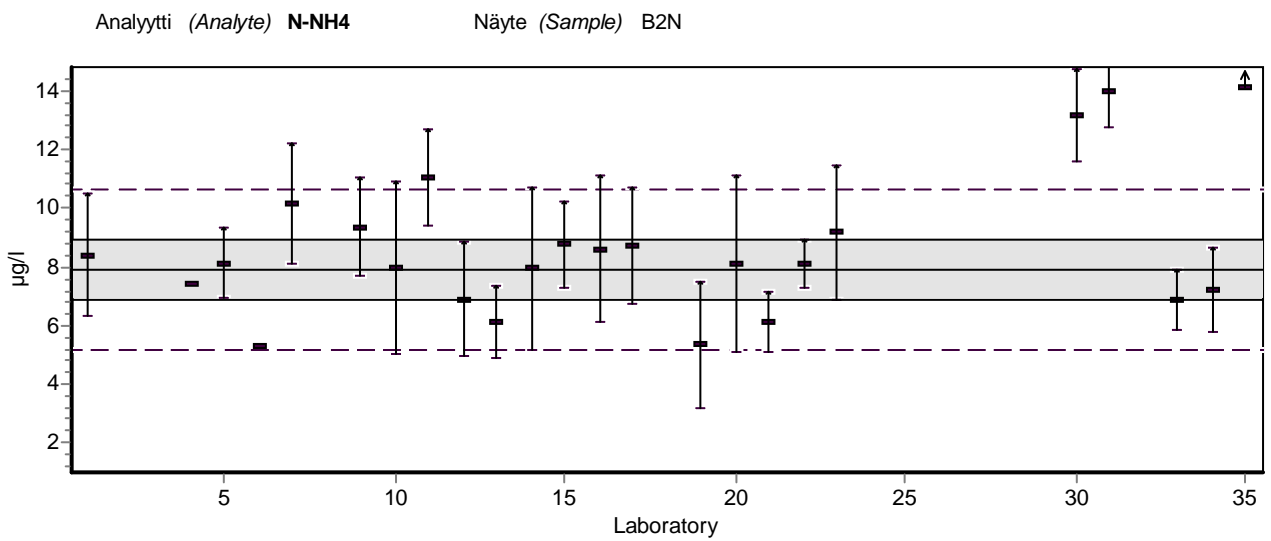
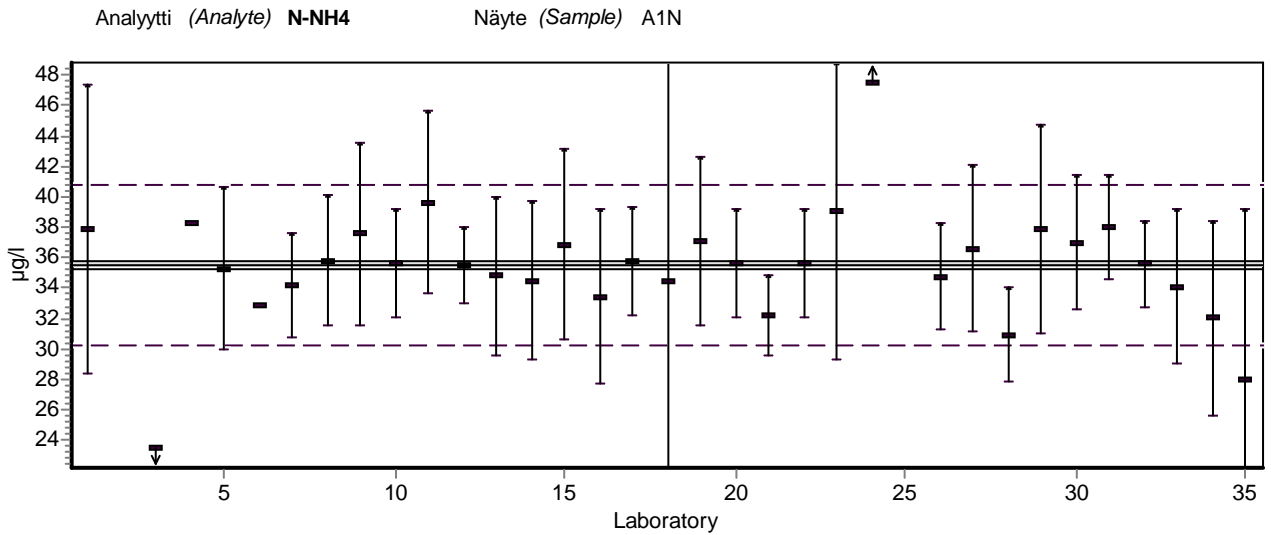
APPENDIX 9. Results and uncertainty estimates reported by the laboratories



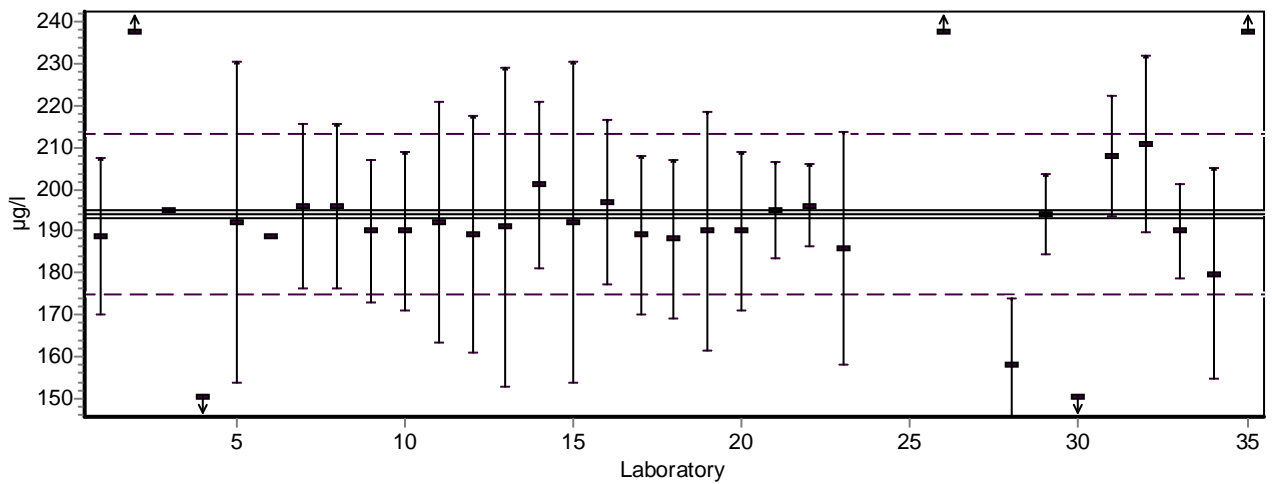




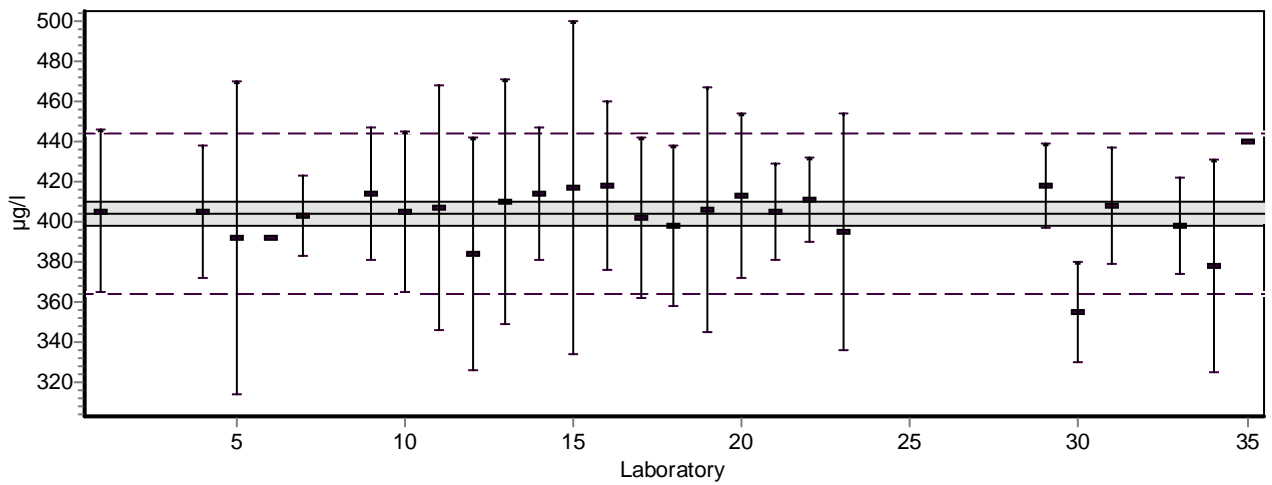




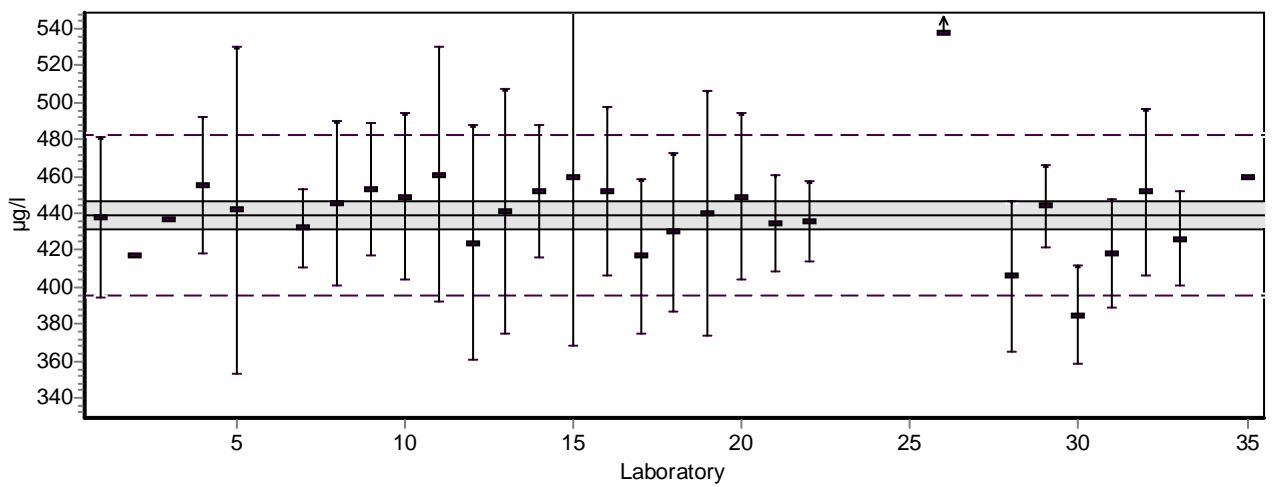
Analyytti (Analyte) **N-NO₂+NO₃** Näyte (Sample) A1N

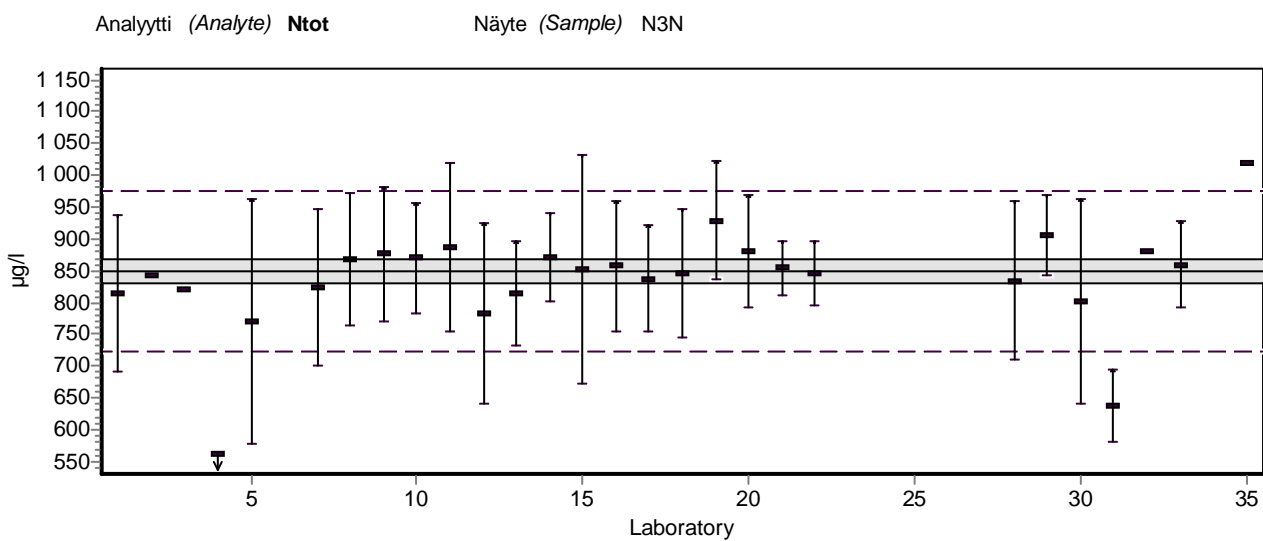
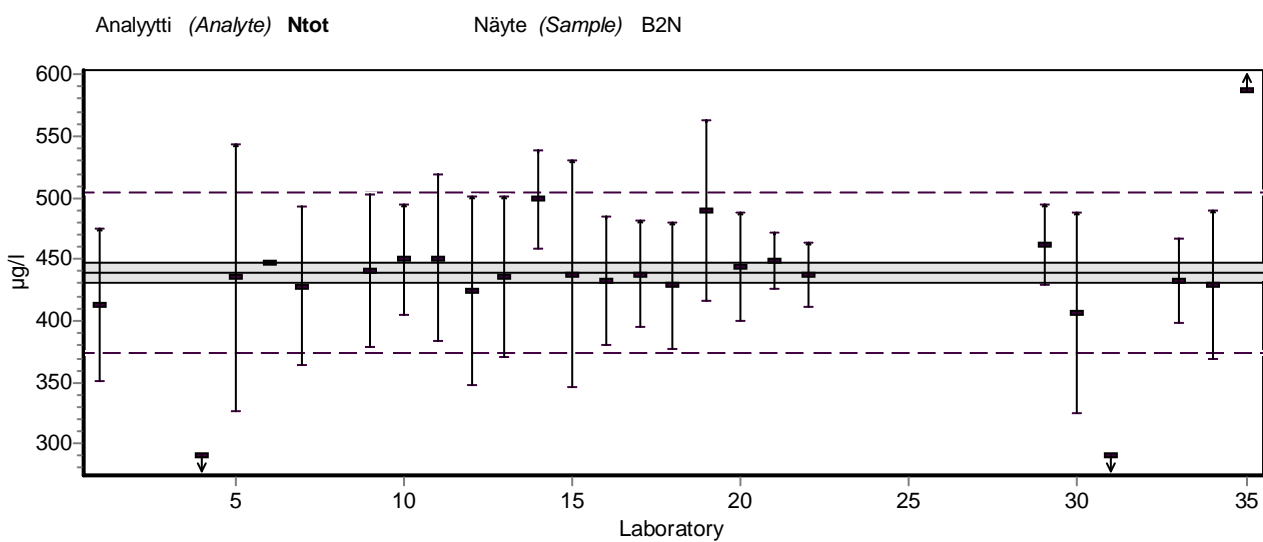
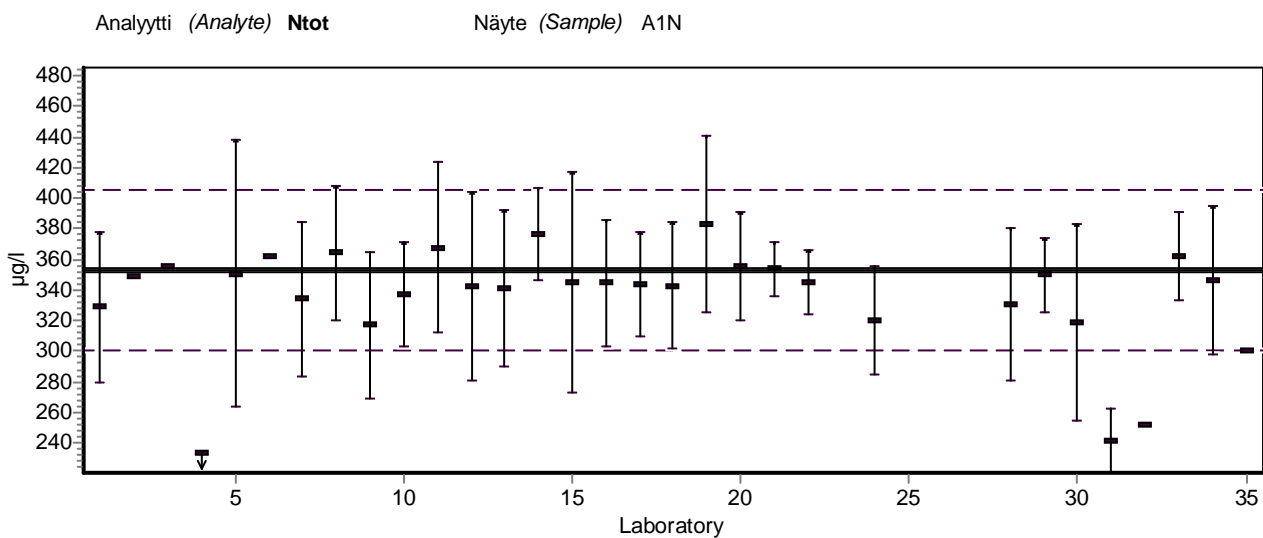


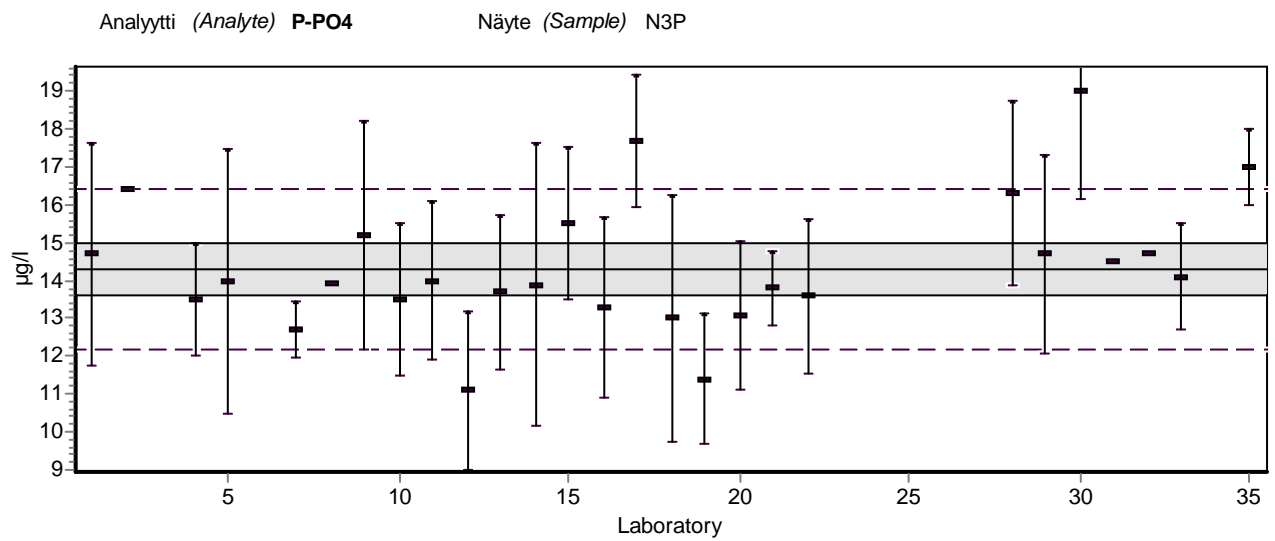
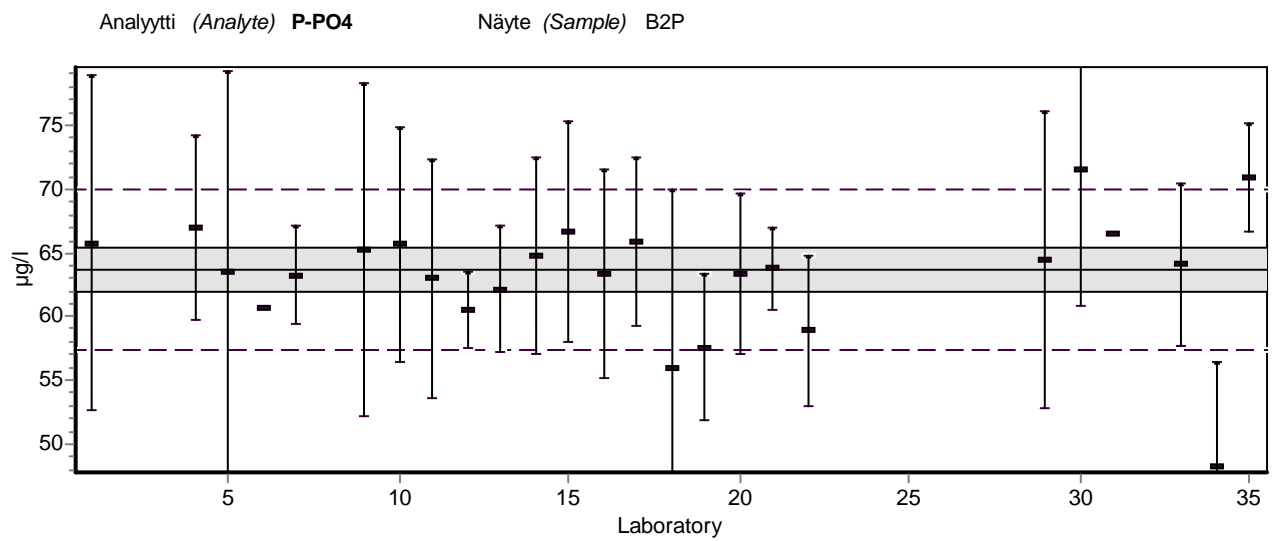
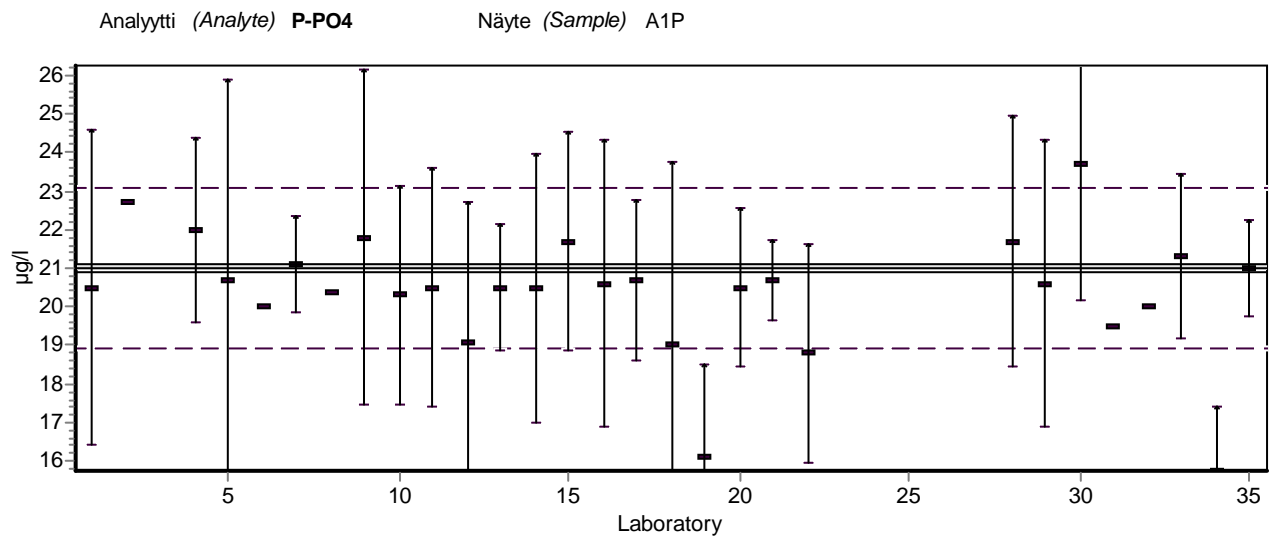
Analyytti (Analyte) **N-NO₂+NO₃** Näyte (Sample) B2N



Analyytti (Analyte) **N-NO₂+NO₃** Näyte (Sample) N3N

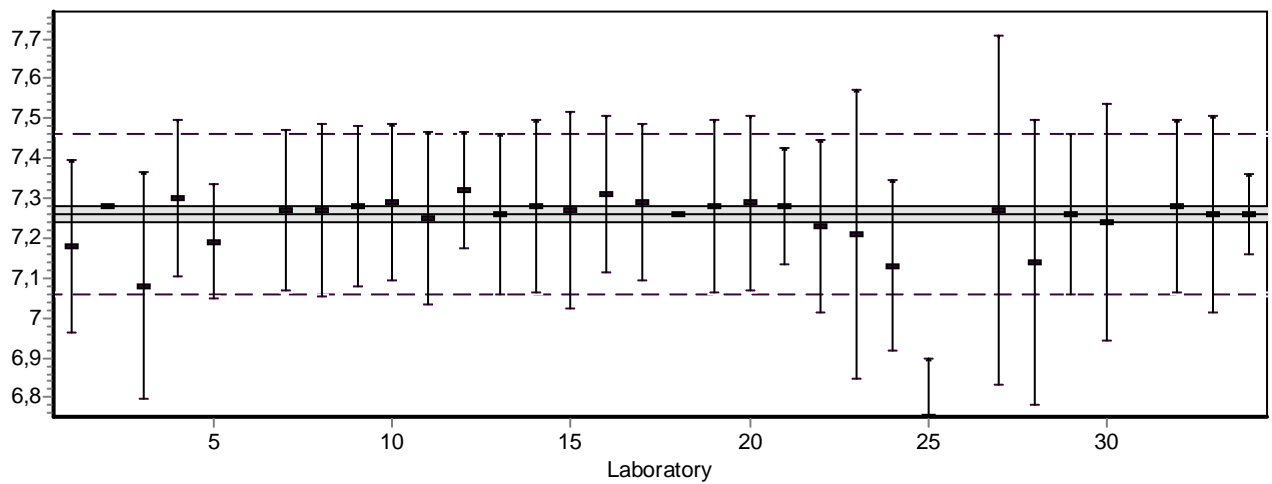






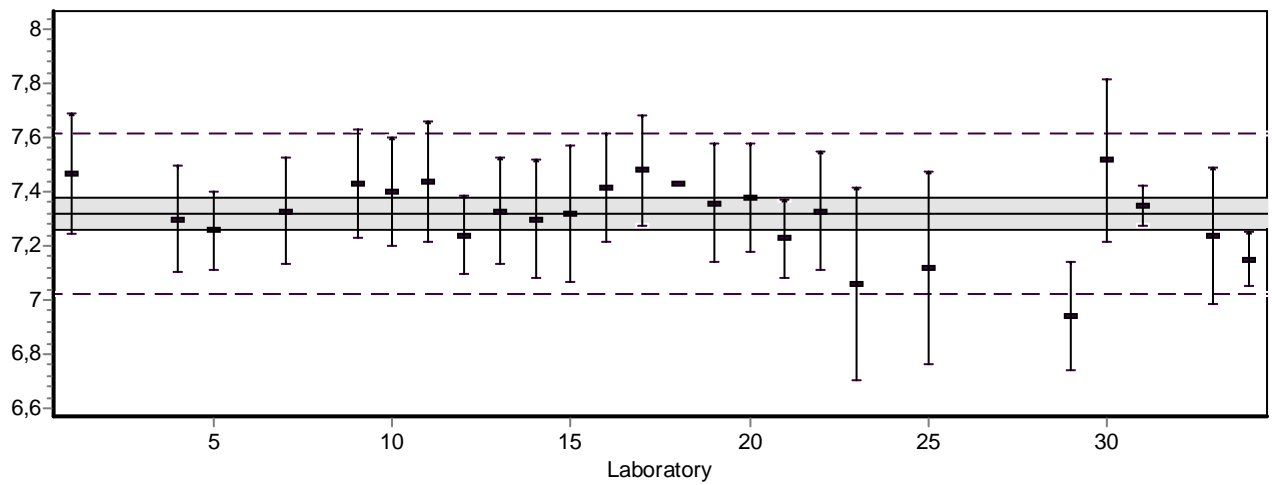
Analyytti (Analyte) pH

Näyte (Sample) A1H



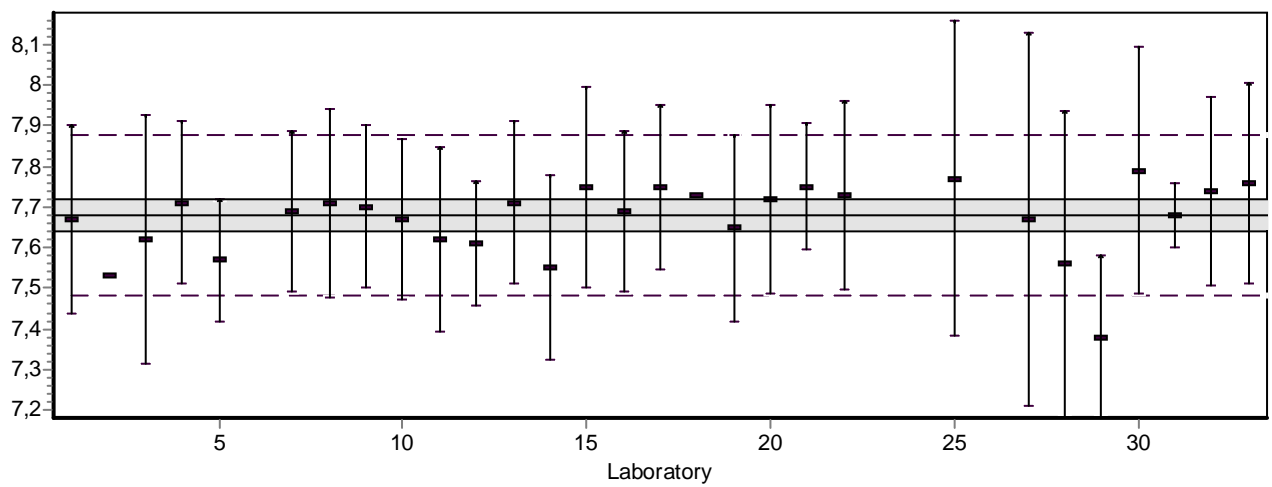
Analyytti (Analyte) pH

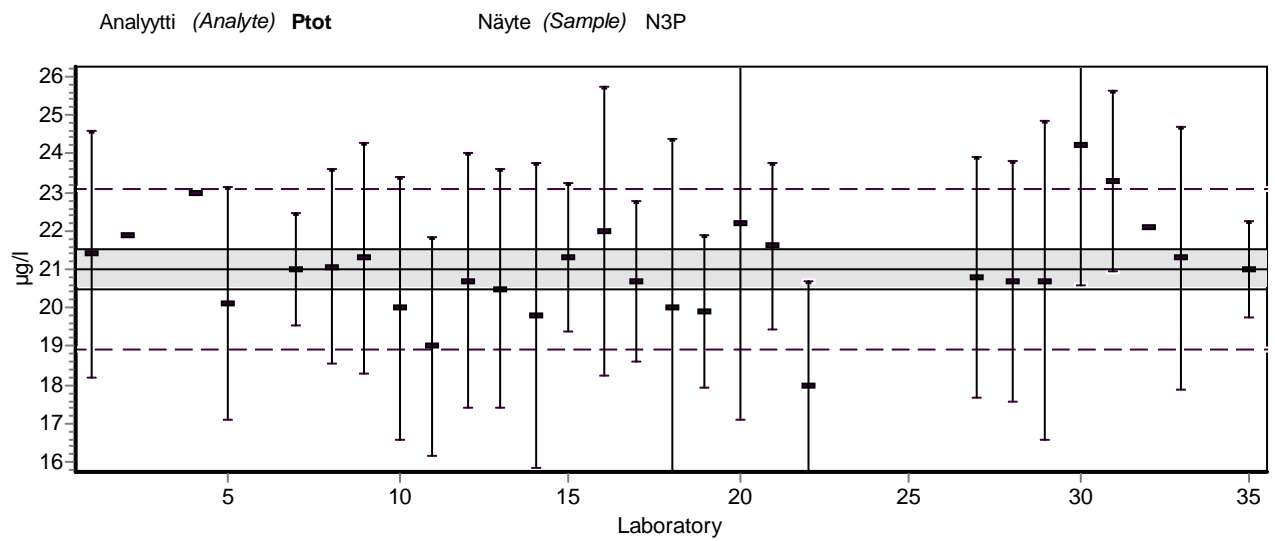
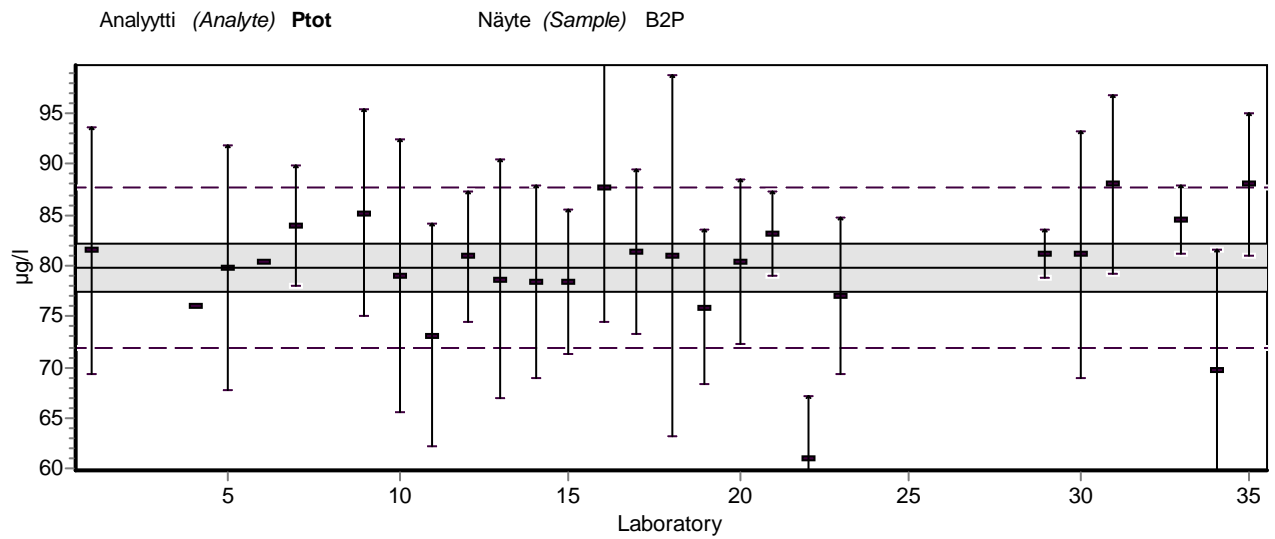
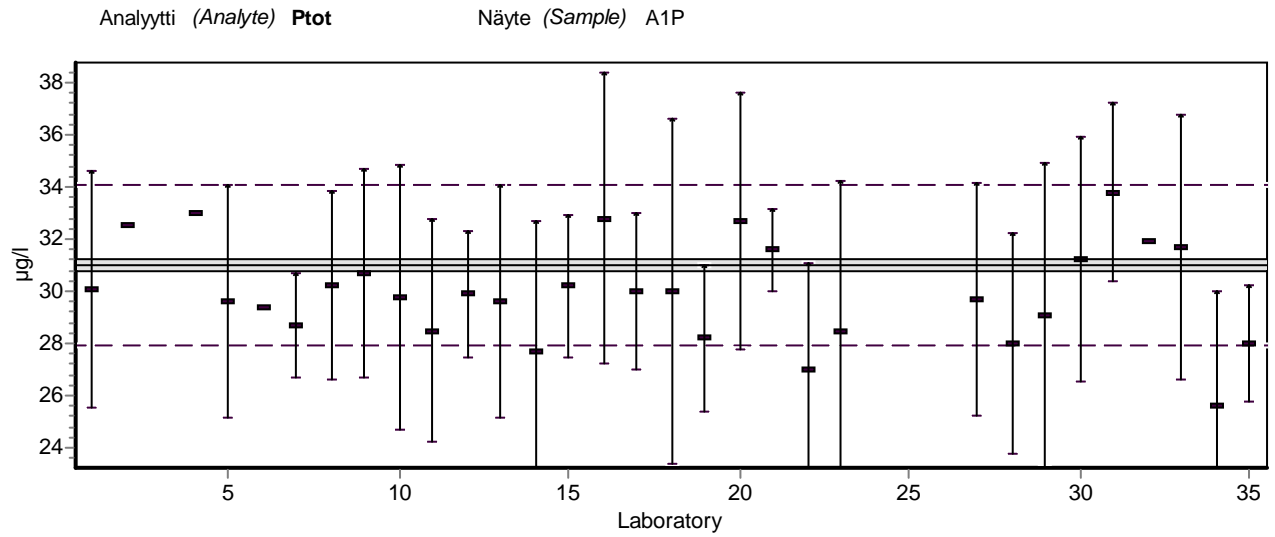
Näyte (Sample) B2H

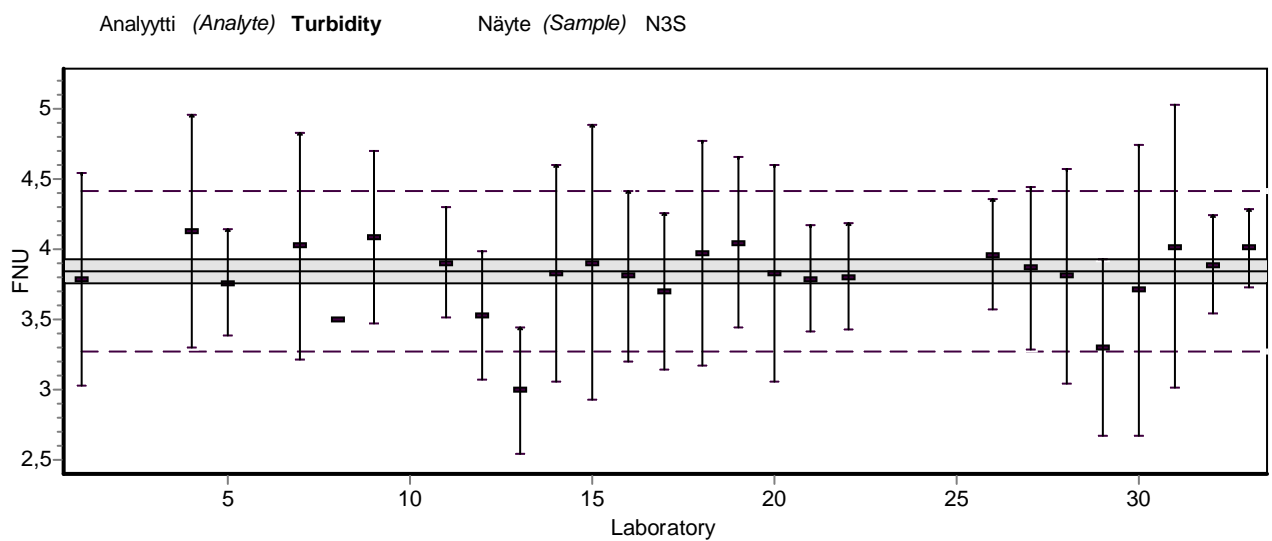
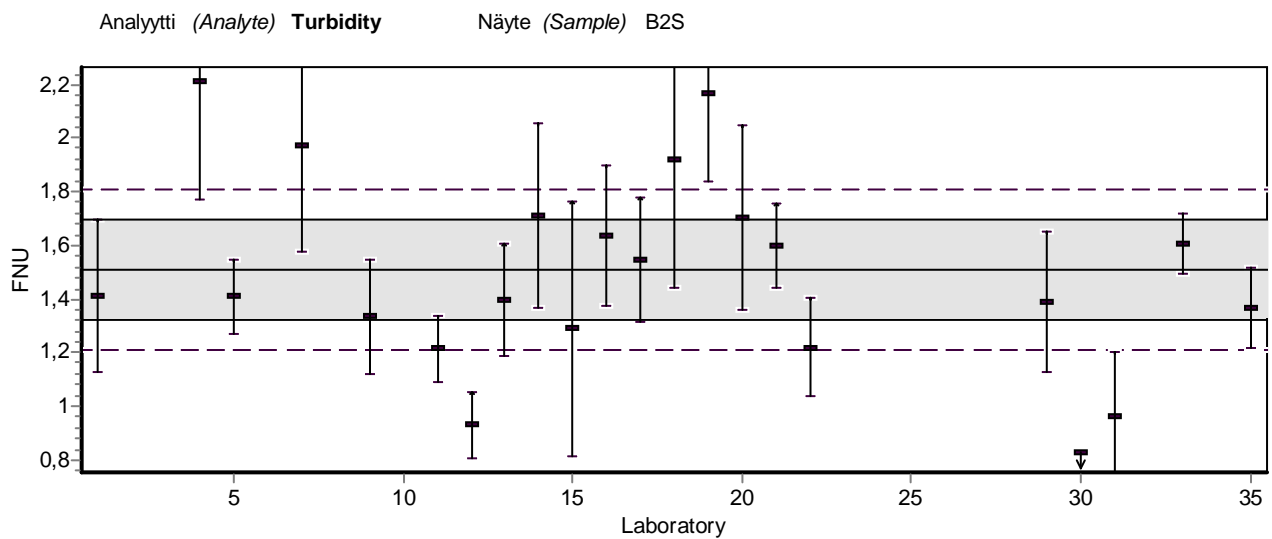
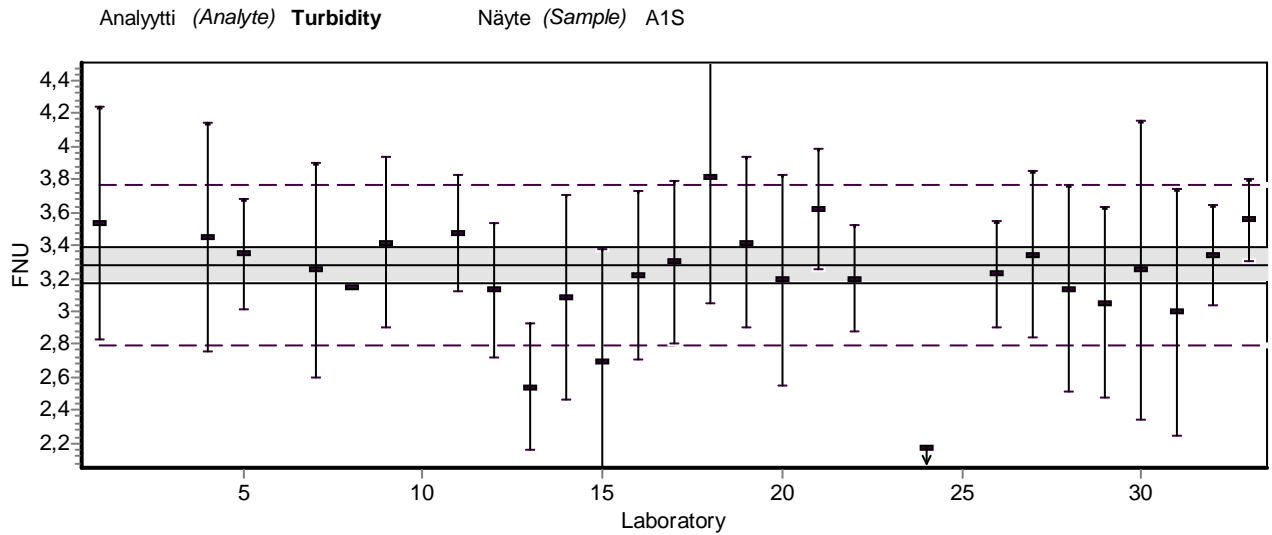


Analyytti (Analyte) pH

Näyte (Sample) N3H







ANALYYSIMENETELMÄT

Analytical methods

Määrittäminen	Koodi	Menetelmä
klorofylli a	1	SFS 5772 tai vastaava (etanoliuutto+spektrofotometrinen määrittäminen)
	2	Muu menetelmä
pH	1	Vähäionisille vesille tarkoitettu elektrodi
	2	Yleiselektrodi
	3	Muu menetelmä
Sähkönjohtavuus (Conductivity)	1	SFS-EN 27888
	2	Muu menetelmä
N _{NH4}	1	SFS 3032 tai vastaava manuaalinen indofenolisimenetelmä
	2	SFS-EN ISO 11732 tai vastaava CFA- tai FIA- menetelmä
	3	Valmisputkimenetelmä (esim. Hach, Lange)
	4	Kjeldahl- tislauk
	5	Muu menetelmä
N _{NO3+NO2}	1	SFS 3030 tai vastaava spektrofotometrinen määrittäminen
	2	SFS- EN ISO 13395 tai vastaava CFA tai FIA- menetelmä
	3	Cd-pelkistys, sulfaniiliamidi- värjäykseen perustuva Aquakem- menetelmä
	4	Hydratiinipelkistys, sulfaniiliamidi- värjäykseen perustuva Aquakem- menetelmä
	5	Muu menetelmä
N _{tot}	1	SFS-EN ISO 11905-1
	2	SFS 5505
	3	Modifioitu Kjeldahl
	4	Valmisputkimenetelmä (esim. Hach, Lange)
	5	Muu menetelmä
P _{PO4}	1	SFS-EN ISO 6878 (korvannut standardin SFS-EN 1189)
	2	SFS 3025 (kumottu)
	3	SFS-EN ISO 15681 tai vastaava automaattinen ammoniummolybdaattimenetelmä (FIA, CFA)
	4	Ammoniummolybdaattimenetelmä, Aquakem
	5	Valmisputkimenetelmä (esim. Hach, Lange)
	6	Muu menetelmä
P _{tot}	1	SFS-EN ISO 6878 (korvannut standardin SFS-EN 1189)
	2	SFS 3026 (kumottu)
	3	SFS-EN ISO 15681 tai vastaava automaattinen ammoniummolybdaattimenetelmä (FIA, CFA)
	4	Ammoniummolybdaattimenetelmä, Aquakem
	5	Valmisputkimenetelmä (esim. Hach, Lange)
	6	Muu menetelmä
Sameus (Turbidity)	1	SFS-EN ISO 7027
	2	SFS-EN 27027 (kumottu)
	3	SFS 3024 (kumottu)
	4	Muu menetelmä
Väri-1 (Colour-1)	1	Kloroplatinaattimenetelmä SFS-EN ISO 7887
	2	Komparaattorimenetelmä standardi SFS 3023 (kumottu)
	3	Muu menetelmä
Väri-2 (Colour-2)	1	Spektrofotometrinen menetelmä SFS-EN ISO 7887

MERKITSEVÄT EROT ERI MENETELMILLÄ SAADUISSA TULOKSISSA

Significant differences between the results obtained by different methods

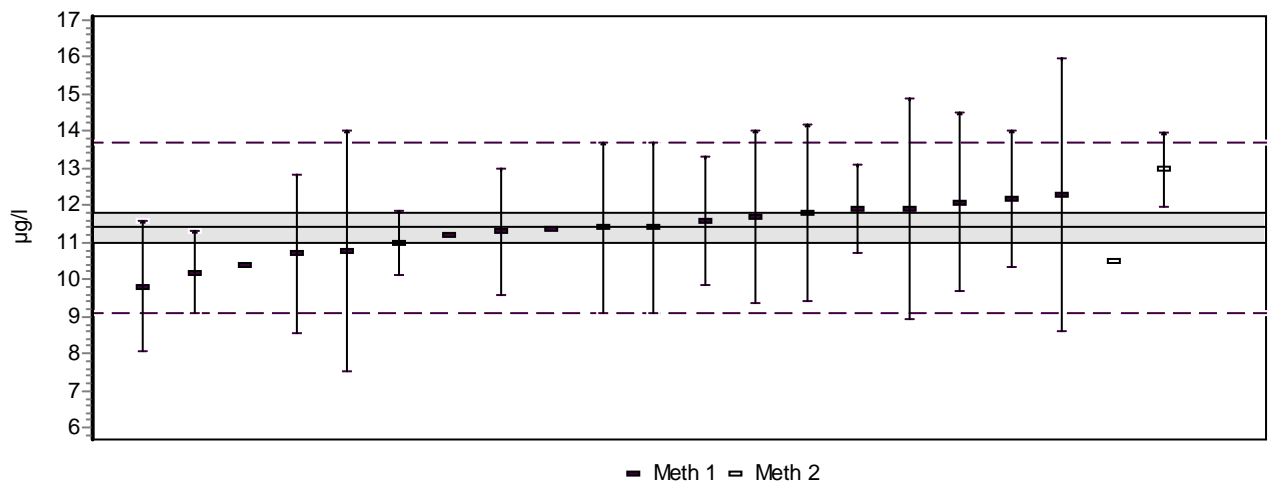
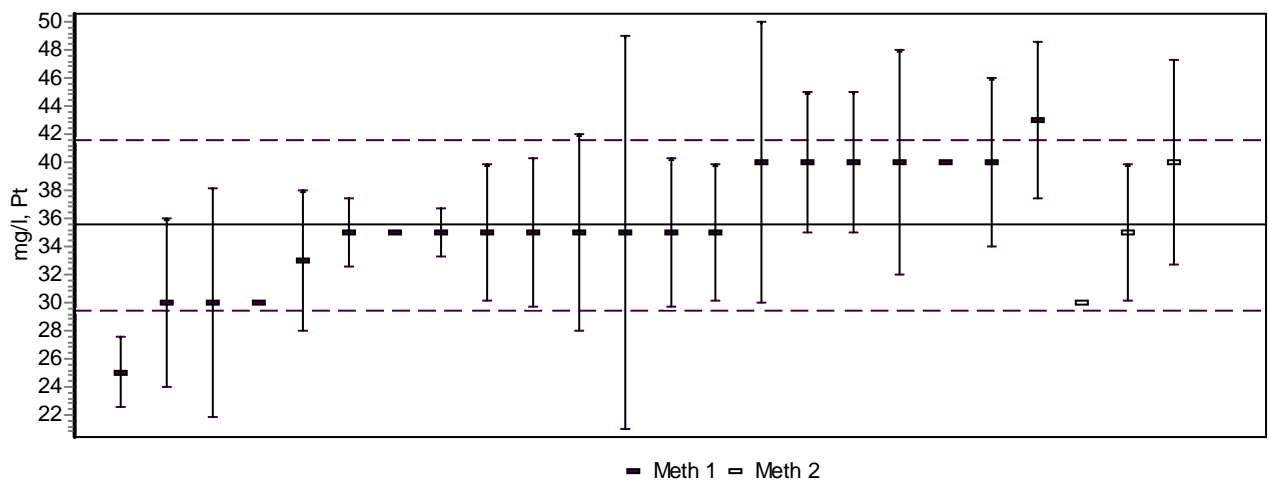
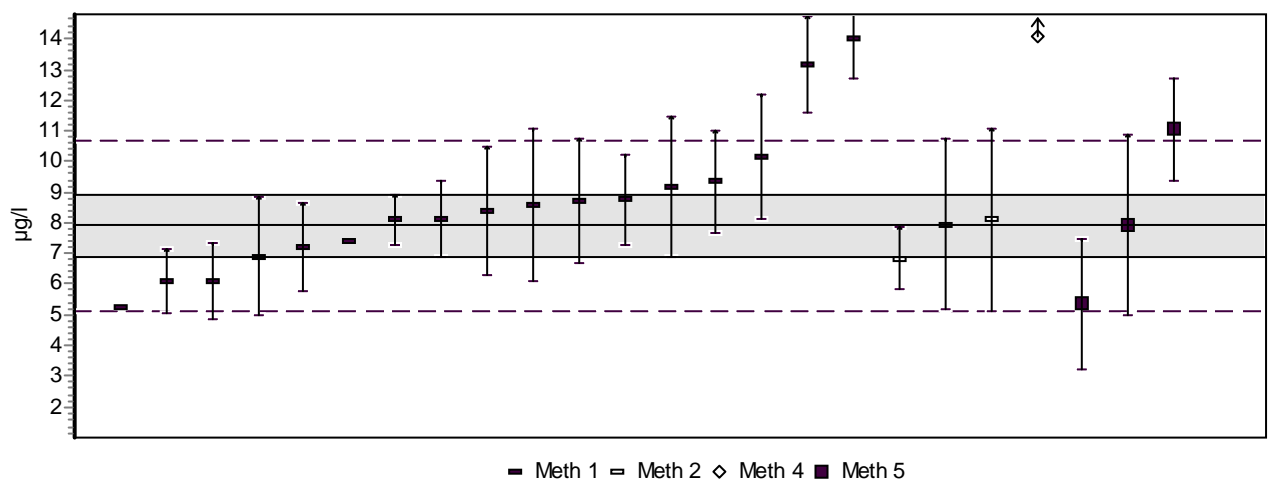
Tarkastelu on tehty näytteille, joissa tulosten lukumäärä on vähintään kolme.

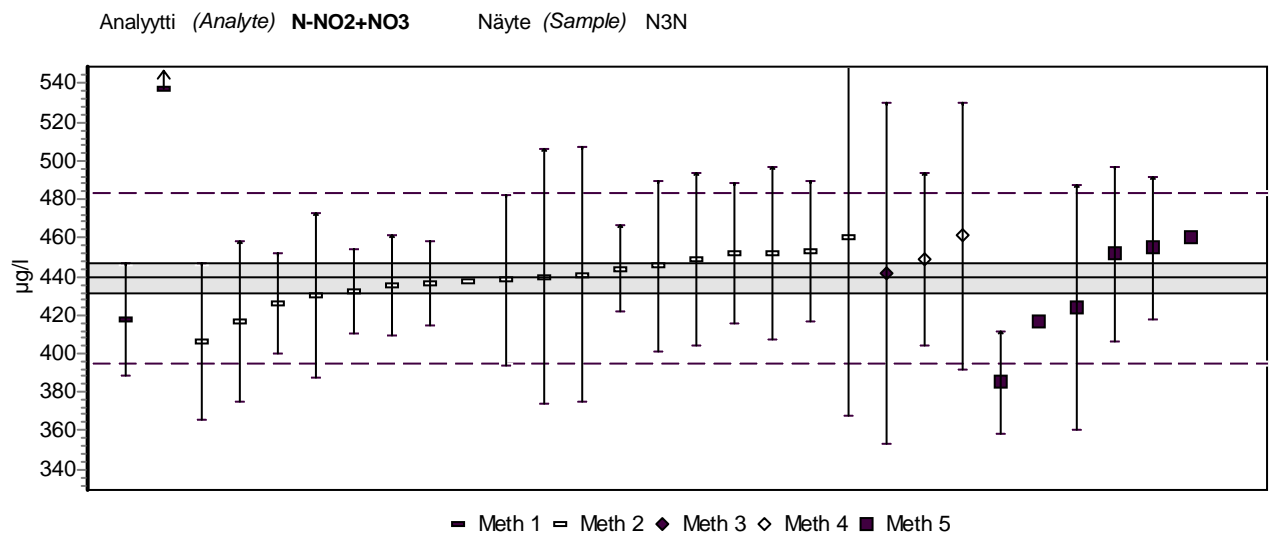
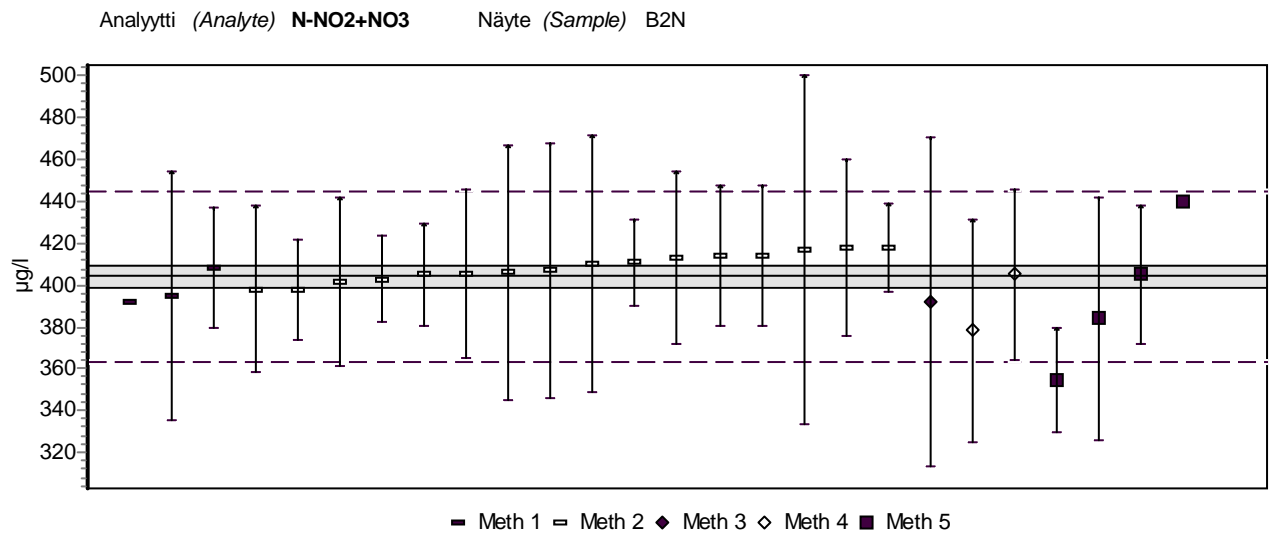
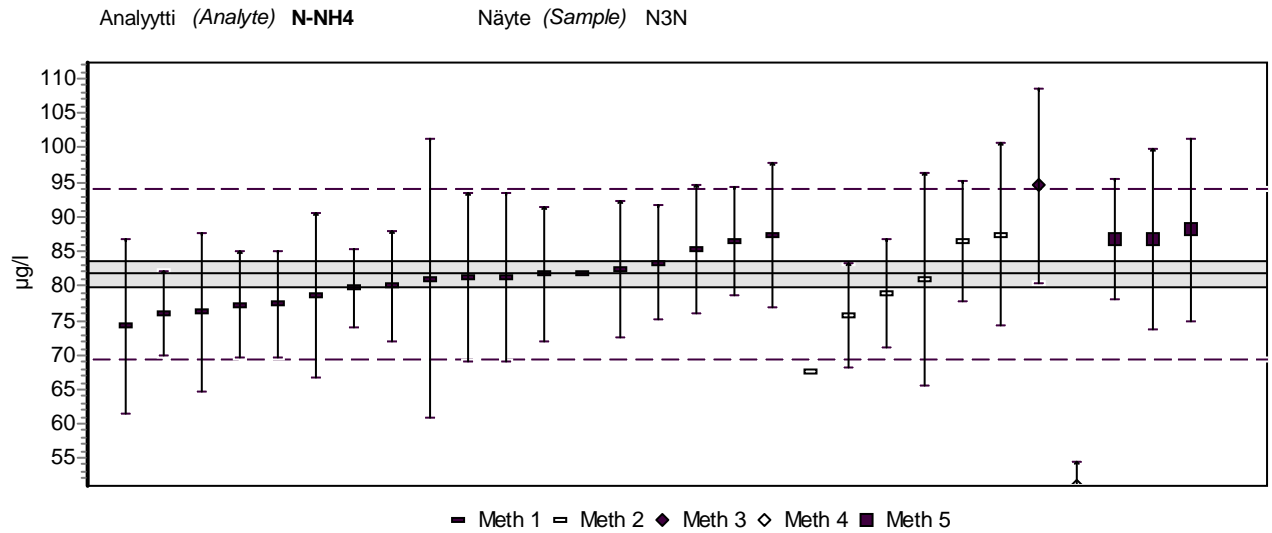
Analyytti <i>Analyte</i>	Näyte <i>Sample</i>	Menetelmä <i>Method</i>	X μg/l	s μg/l	n	Merkitsevä ero <i>Significant difference</i>
N_{NO2+NO3}	B2N	1. SFS 3030 tai vastaava spektrofotometrinen määrittäminen	398,4	8,394	3	X: men. 1-2
		2. SFS- EN ISO 13395 tai vastaava CFA tai FIA- menetelmä	408,7	6,657	16	
P_{PO4}	N3P	1. SFS-EN ISO 6878 (korvannut standardin SFS-EN 1189)	16,57	2,676	3	X: men. 1-2
		2. SFS 3025 (kumottu)	14,1	1,314	13	
P_{tot}	B2P	2. SFS 3026 (kumottu)	82,87	3,759	10	X: men. 2-4
		4. Ammoniummolybdaattimenetelmä, Aquakem	77,35	3,619	4	
	N3P	2. SFS 3026 (kumottu)	21,47	0,8076	12	X: men. 2-3 X: men. 2-4
		3. SFS-EN ISO 15681 tai vastaava automaattinen ammoniummolybdaattimenetelmä (FIA, CFA)	20,35	1,456	6	
		4. Ammoniummolybdaattimenetelmä, Aquakem	19,9	0,6976	4	

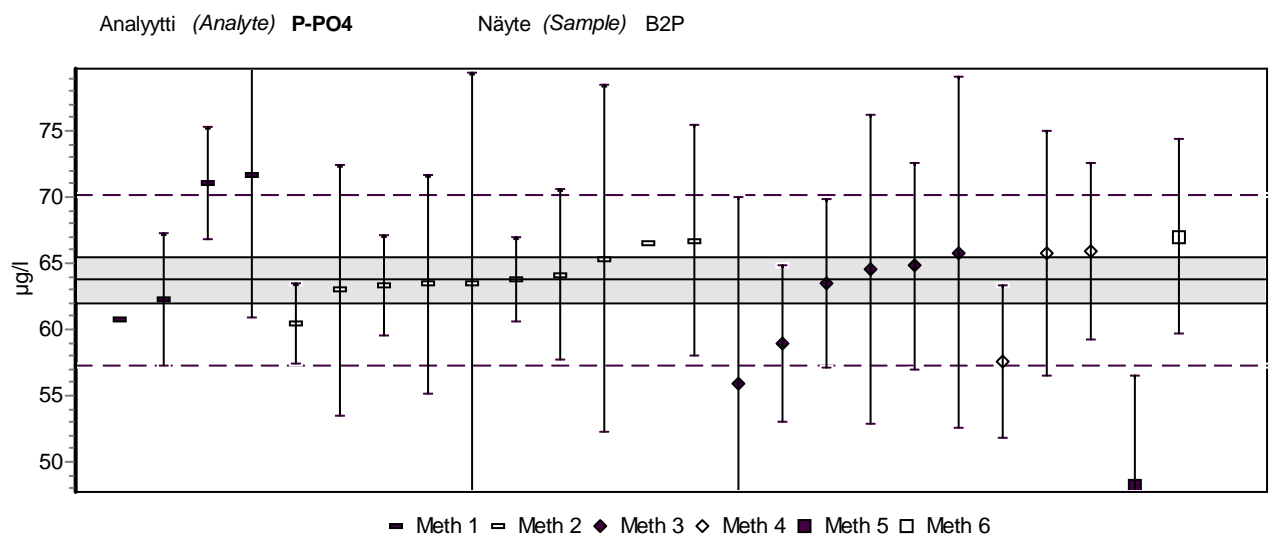
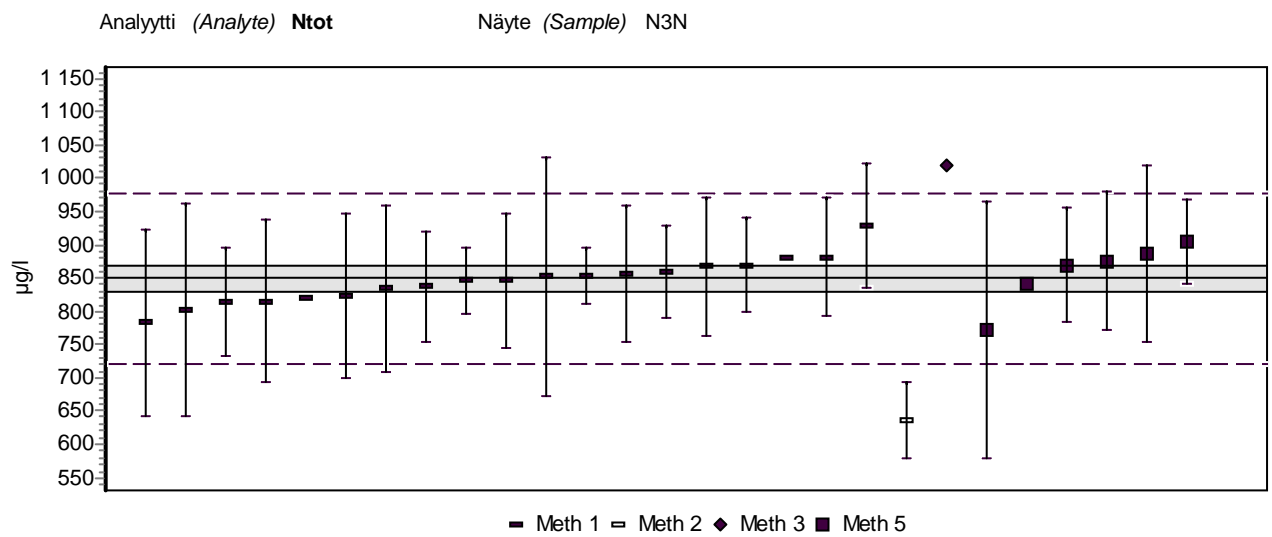
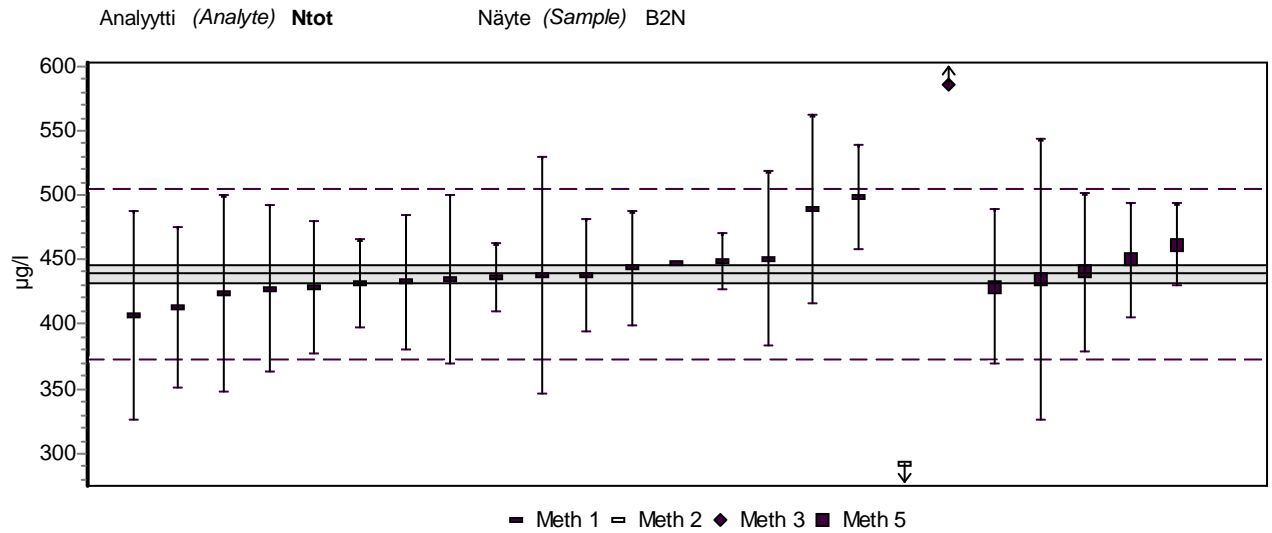
ANALYYSIMENETELMIEN MUKAAN RYHMITELLYT TULOKSET*Results grouped according to the analytical methods*

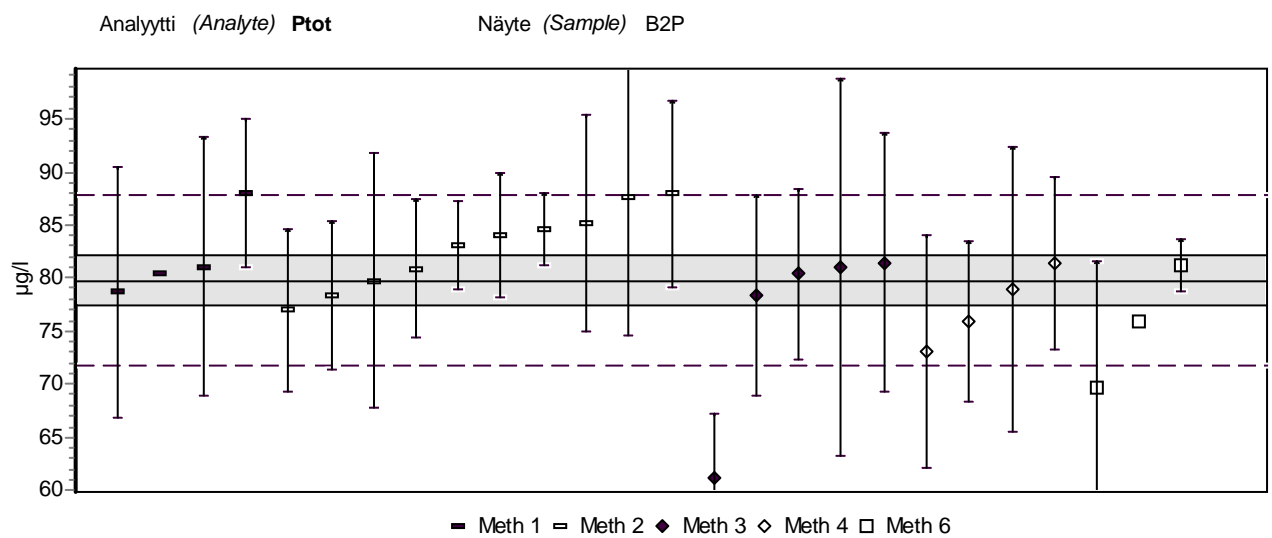
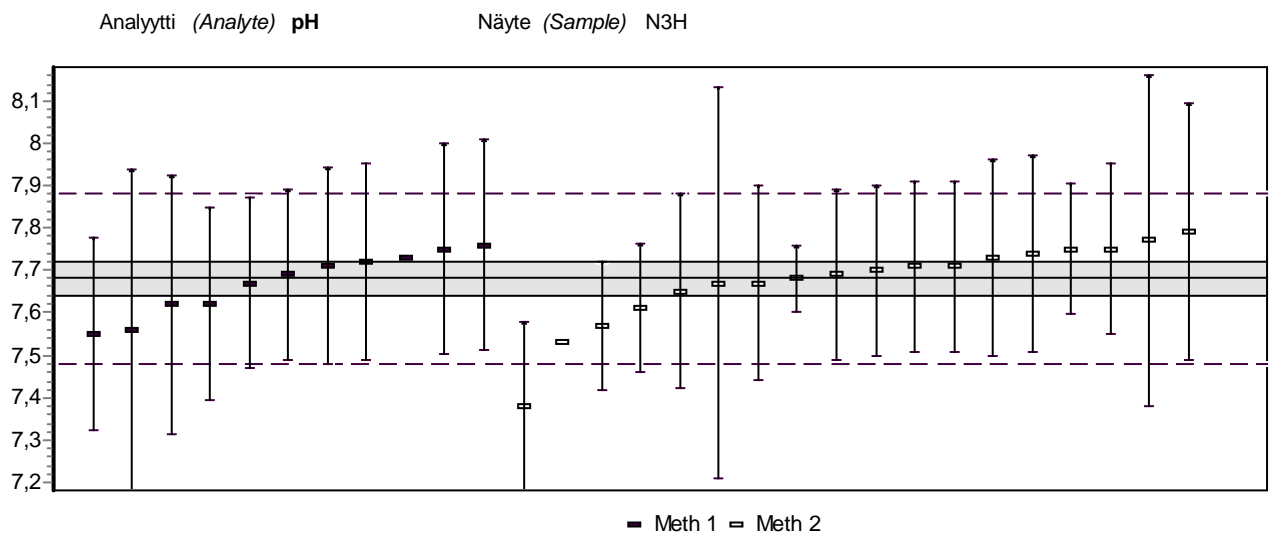
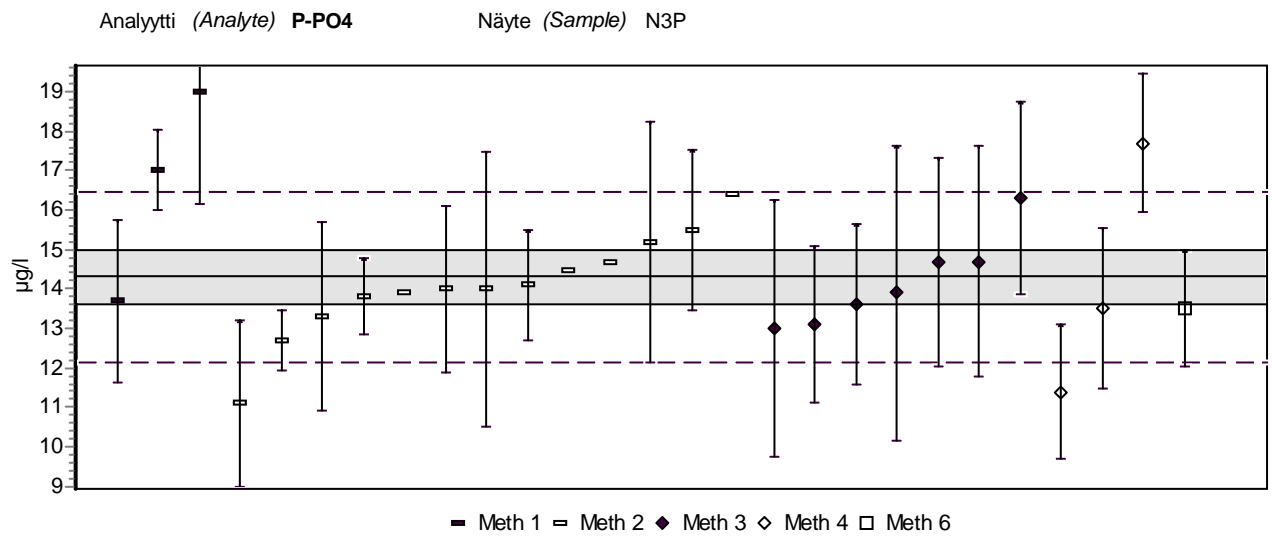
Liitteen 10.3 esitettyjen menetelmien koodit (meth 1, meth 2 jne.) ovat liitteessä 10.1

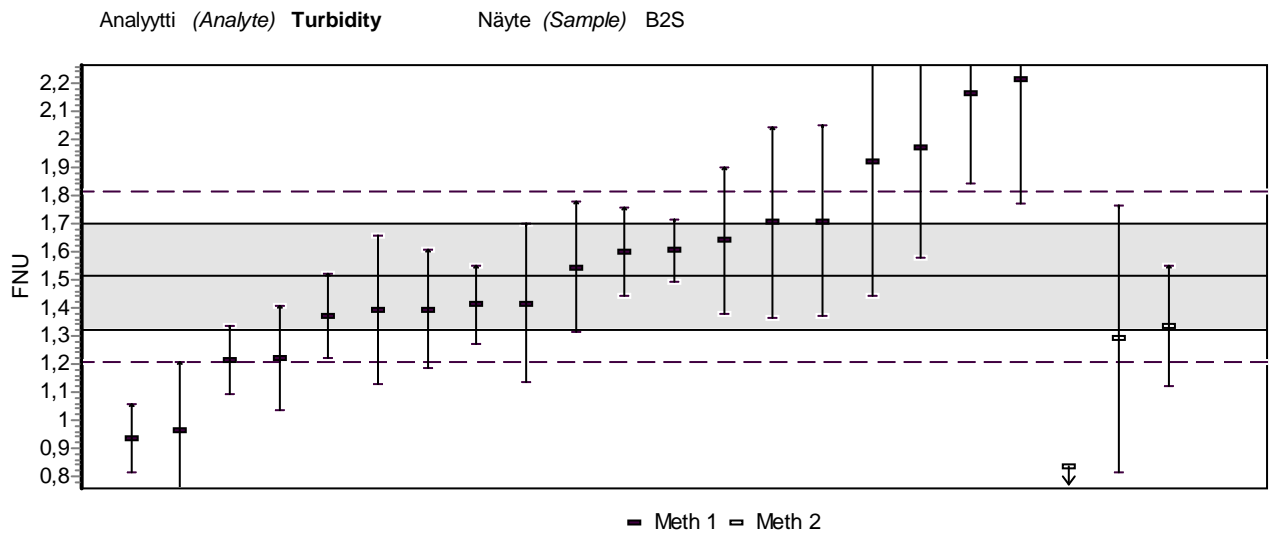
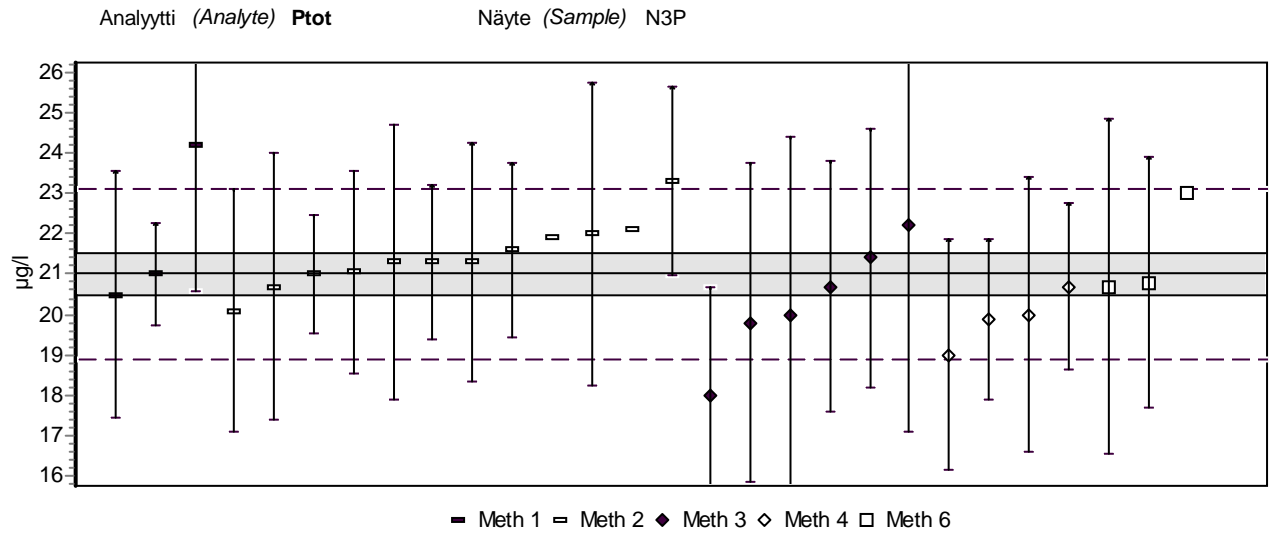
LIITE 10.3.
APPENDIX 10.3.

Analyytti (Analyte) **a-chlorophyll** Näyte (Sample) B2K

Analyytti (Analyte) **Colour-1** Näyte (Sample) N3S

Analyytti (Analyte) **N-NH4** Näyte (Sample) B2N










ESIMERKKEJÄ OSALLISTUJEN ILMOITTAMISTA MITTAUSEPÄ- VARMUUKSISTA

Examples of measurement uncertainties reported by the laboratories

Kuvissa esitetyt mittausepävarmuudet on ryhmitelty arviointitavan mukaisesti. Mittausepävarmuuden arvioinnissa oli käytetty alla lueteltuja menettelyjä. Kuvissa on käytetty vastaavia menetelmänumeroita.

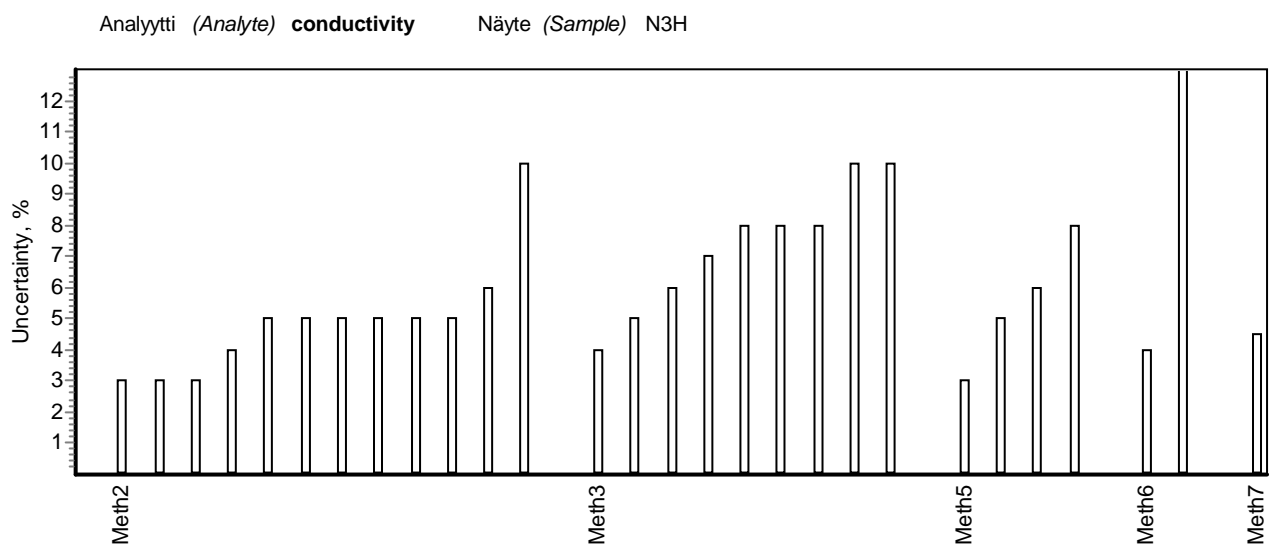
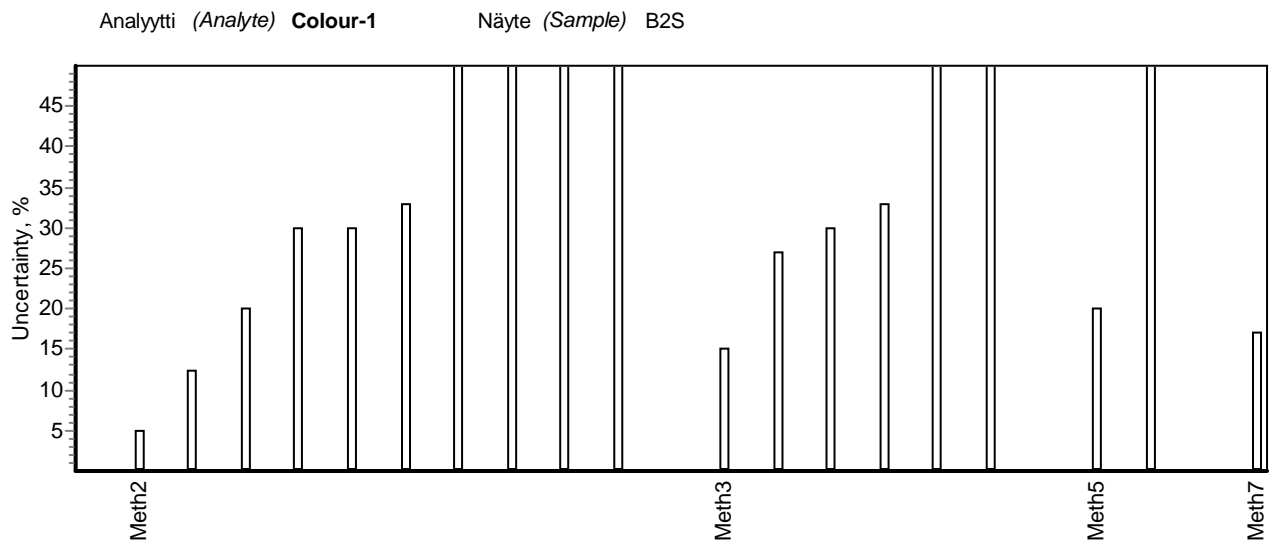
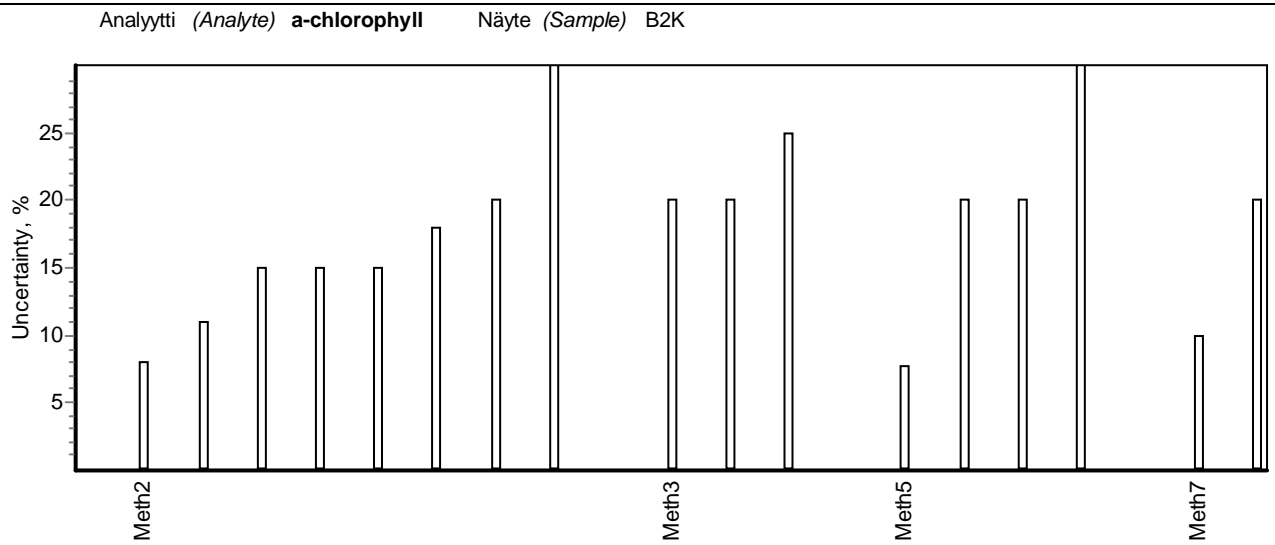
1. X-kortin tulosten hajonnan avulla (synteettisten näytteiden tulosten hajonta)
Using the variation of the results in X chart (for the artificial samples)
2. IQC: X-kortin tulosten ja luonnonnäytteiden rinnakkaisten (r %- tai R-kortin) tulosten avulla
Using the variation of the results in X chart and the variation of the replicates (r%- or R- chart for real samples)
3. Validointitulosten ja IQC-tulosten avulla
Using the data obtained in method validation and IQC, see e.g. NORDTEST TR 537¹⁾
4. Vertailumateriaalille tehdyn valvontakortin ja IQC-tulosten avulla
Using the data obtained in the analysis of CRM (besides IQC data), see e.g. NORDTEST TR 537¹⁾
5. IQC-tulosten ja pätevyyskoetulosten avulla
Using the IQC data and the results obtained in proficiency tests, see e.g. NORDTEST TR 537¹⁾
6. Mallintamalla (GUM-ohje tai EURACHEM/CITAC -ohje "Quantifying Uncertainty in Analytical Measurements") ²⁾
Using the "modeling approach" (GUM Guide or EURACHEM Guide Quantifying Uncertainty in Analytical Measurements ²⁾
7. Muu menettely
Other procedure
8. Mittausepävarmuutta ei arvioitu
No uncertainty estimation

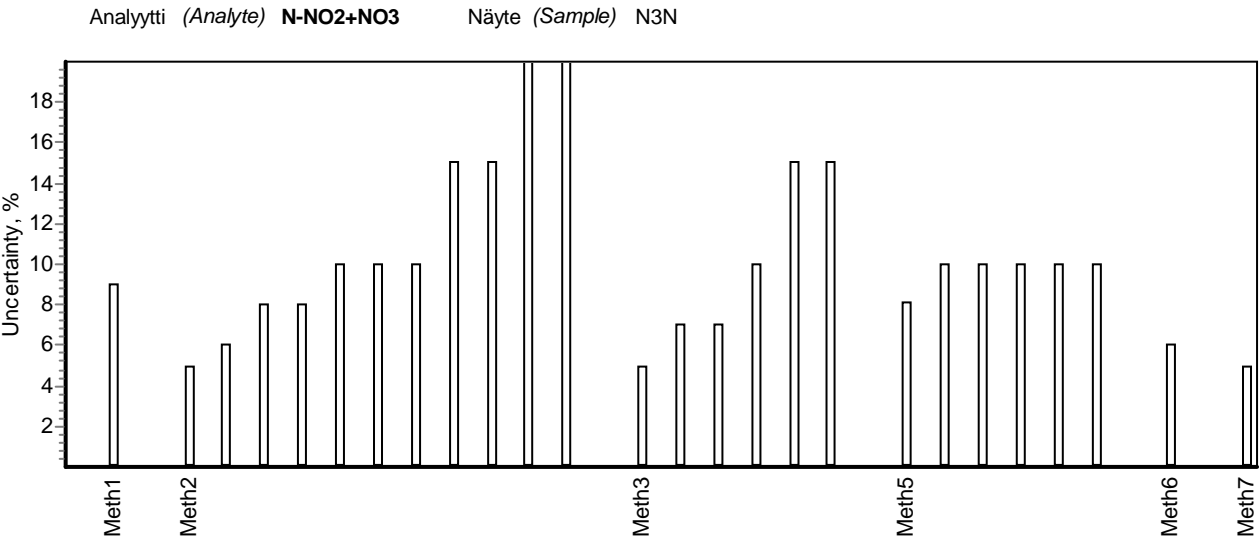
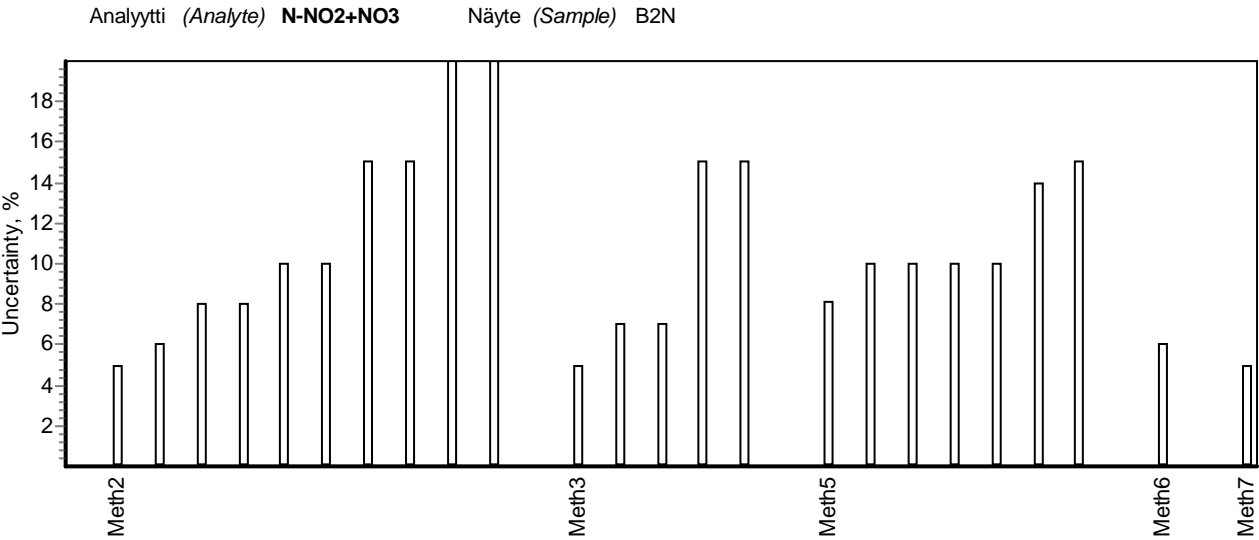
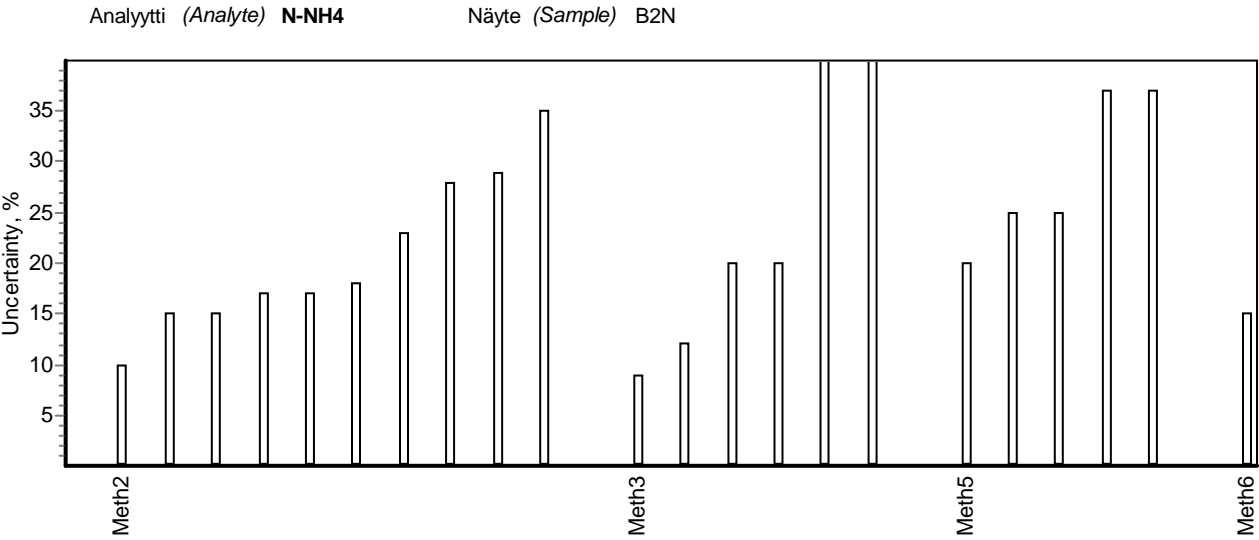
IQC = sisäinen laadunohjaus, *internal quality control*

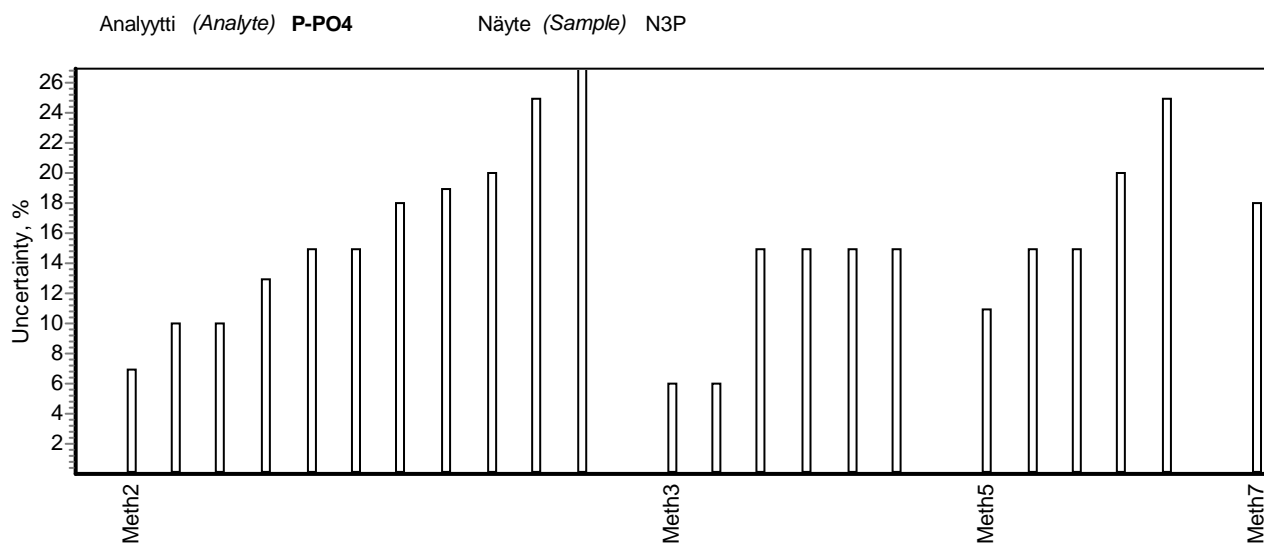
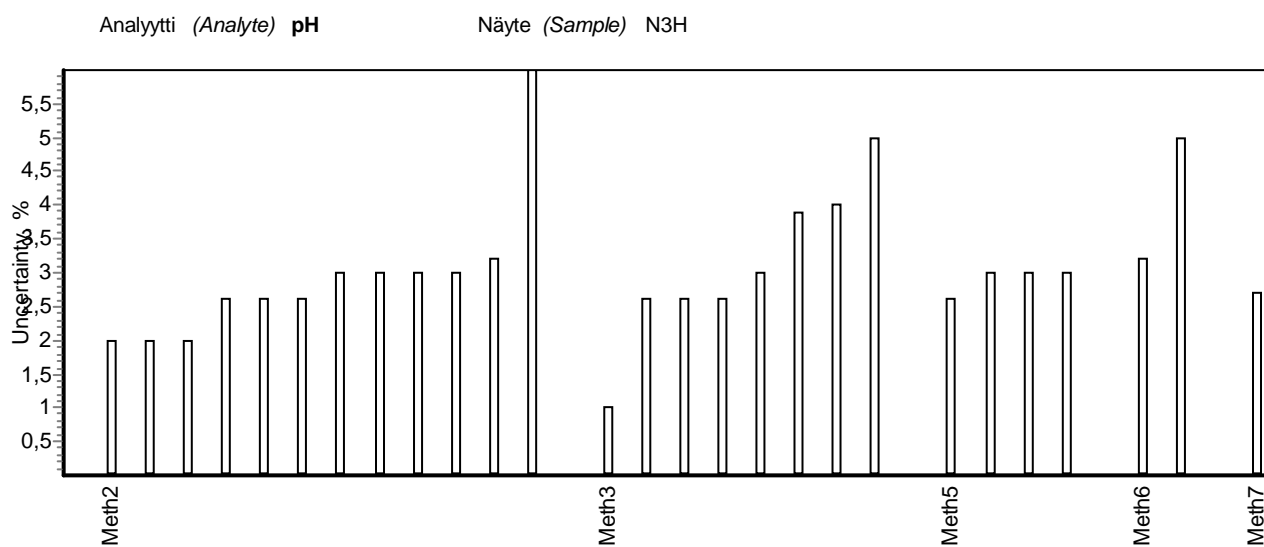
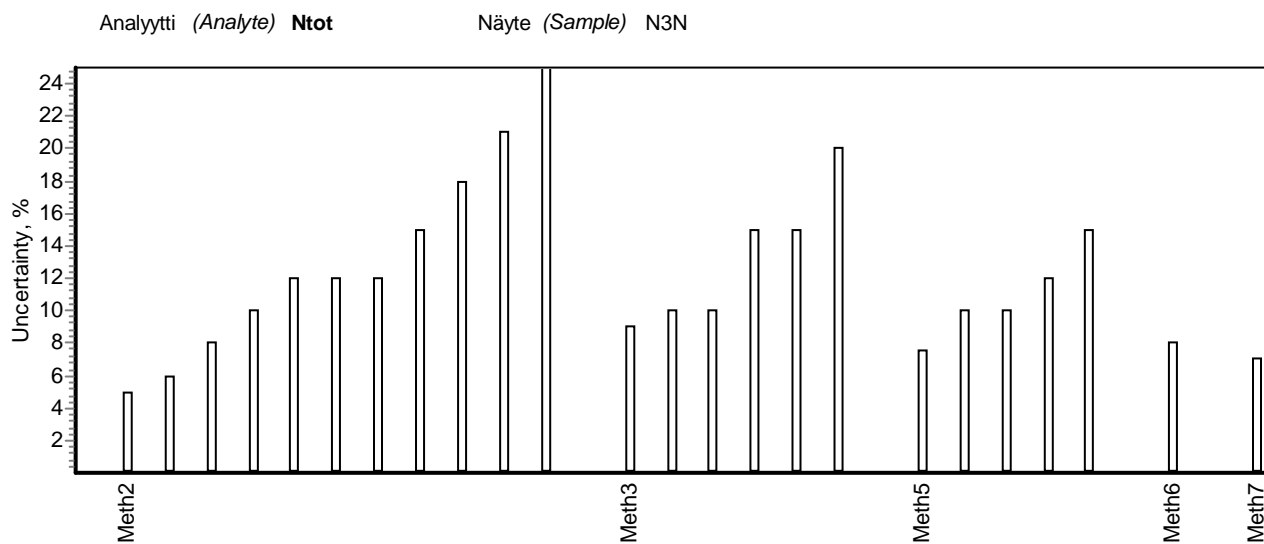
¹⁾ <http://www.nordicinnovation.net/nordtestfiler/tec537.pdf> (NORDTEST guide for estimation of measurement uncertainty)

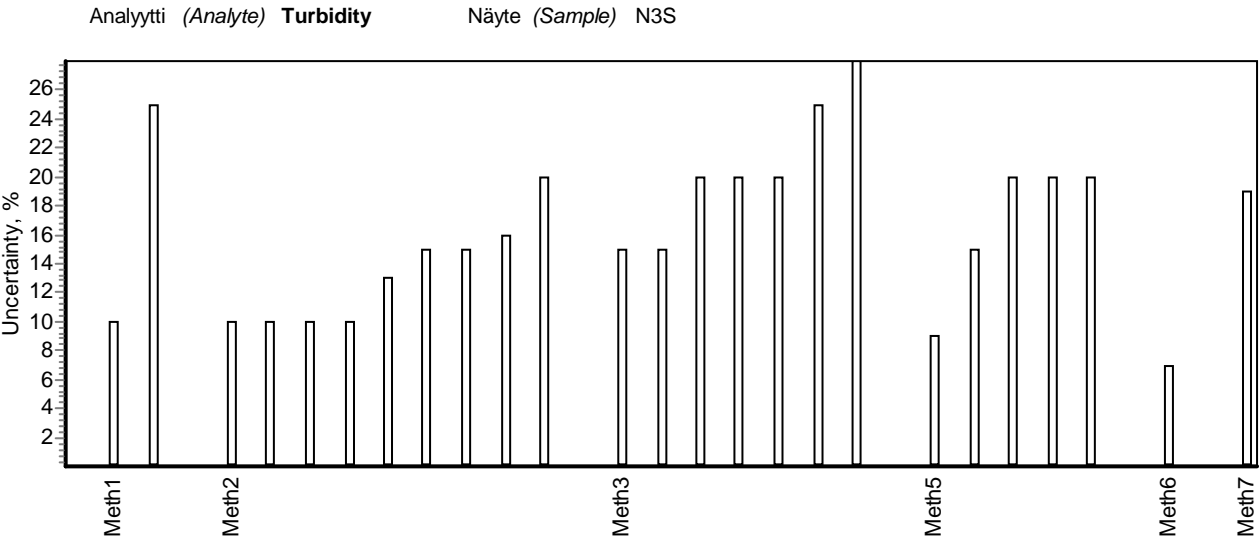
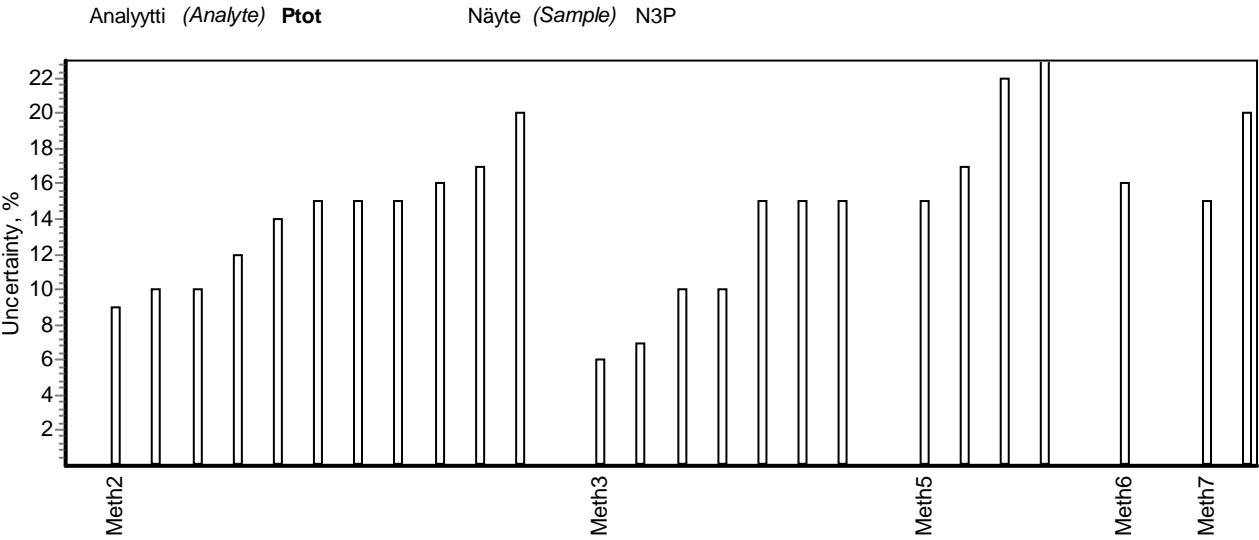
²⁾ <http://www.eurachem.ul.pt/guides/QUAM2000-1.pdf>

LIITE 11.
APPENDIX 11.









LIITE 12. YHTEENVETO z - ARVOISTA

APPENDIX 12.Summary of the z scores

Analyte	Sample\Lab	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23
a-chlorophyll	A1K	S	.	.	.	S	U	S	S	S	S	U	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	.
	B2K	S	.	.	.	S	S	S	.	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	.
	N3K	S	.	.	.	S	.	S	S	S	q	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	.
Colour-1	A1V	.	.	.	S	S	.	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	.
	B2S	.	.	.	S	S	.	S	.	S	S	S	S	S	S	S	q	S	S	S	S	S	S	.
	N3S	.	.	.	S	S	.	S	S	S	S	S	Q	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	.
Colour-2	A1V	S	S	S	.	.	.
	B2S
	N3S
conductivity	A1J	S	S	S	S	S	.	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S
	B2H	S	.	.	S	S	.	S	.	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S
	N3H	S	S	S	U	S	.	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	q	S	S	S	S	.
N-NH4	A1N	S	.	.	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S
	B2N	S	.	.	S	S	S	S	.	S	S	Q	S	S	S	S	S	S	.	S	S	S	S	S
	N3N	S	.	q	S	S	.	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	.
N-NO2+NO3	A1N	S	U	S	.	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S
	B2N	S	.	.	S	S	S	S	.	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S
	N3N	S	S	S	S	S	.	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	.
Ntot	A1N	S	S	S	.	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	.
	B2N	S	.	.	.	S	S	S	.	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	.
	N3N	S	S	S	.	S	.	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	.
P-PO4	A1P	S	S	.	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	u	S	S	q	.
	B2P	S	.	.	S	S	S	S	.	S	S	S	S	S	S	S	S	S	q	S	S	S	S	.
	N3P	S	S	.	S	S	.	S	S	S	S	S	q	S	S	S	S	U	S	q	S	S	S	.
pH	A1H	S	S	S	S	S	.	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S
	B2H	S	.	.	S	S	.	S	.	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S
	N3H	S	S	S	S	S	.	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	.
Ptot	A1P	S	S	.	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	q	S	S	S	S	S	S	S	q	S
	B2P	S	.	.	S	S	S	S	.	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	u	S
	N3P	S	S	.	S	S	.	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	q	.
Turbidity	A1S	S	.	.	S	S	.	S	S	S	.	S	S	u	S	q	S	S	Q	S	S	S	S	.
	B2S	S	.	.	U	S	.	U	.	S	.	S	u	S	S	S	S	S	Q	U	S	S	S	.
	N3S	S	.	.	S	S	.	S	S	S	.	S	S	q	S	S	S	S	S	S	S	S	S	.
% Accredited		100 yes	92	89	91 yes	100 yes	92	97 yes	100 yes	100 yes	96 yes	93 yes	90 yes	93 yes	97 yes	97 yes	97 yes	97 yes	86 yes	90 yes	100 yes	100 yes	86 yes	100 yes
Analyte	Sample\Lab	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	%										
a-chlorophyll	A1K	U	.	.	.	S	.	.	86										
	B2K	S	.	.	.	S	S	.	100										
	N3K	S	.	.	.	S	.	.	95										
Colour-1	A1V	.	.	S	.	.	S	S	.	S	S	.	.	100										
	B2S	S	S	S	.	S	.	.	95										
	N3S	.	.	u	.	.	S	S	S	S	S	.	.	92										
Colour-2	A1V	S	.	.	.	U	80										
	B2S										
	N3S										
conductivity	A1J	S	S	.	S	S	S	S	.	S	S	.	.	100										
	B2H	.	S	.	.	.	S	S	S	.	S	.	.	100										
	N3H	.	S	.	S	S	S	S	S	S	S	.	.	93										
N-NH4	A1N	U	.	S	S	S	S	S	S	S	S	S	q	94										
	B2N	U	U	.	S	S	U	83										
	N3N	.	.	S	Q	S	S	S	S	S	S	.	u	90										
N-NO2+NO3	A1N	.	.	U	.	u	S	u	S	S	S	S	U	84										
	B2N	S	q	S	.	S	S	S	96										
	N3N	.	.	U	.	S	S	q	S	S	S	.	S	93										
Ntot	A1N	S	.	.	.	S	S	S	u	u	S	S	q	90										
	B2N	S	S	u	.	S	S	U	92										
	N3N	S	S	S	u	S	S	.	Q	93										
P-PO4	A1P	S	S	Q	S	S	S	u	S	86										
	B2P	S	Q	S	.	S	u	Q	84										
	N3P	S	S	U	S	S	S	.	Q	81										
pH	A1H	S	u	.	S	S	S	S	.	S	S	S	.	97										
	B2H	.	S	.	.	.	q	S	S	.	S	S	.	96										
	N3H	.	S	.	S	S	u	S	S	S	S	.	.	97										
Ptot	A1P	.	.	.	S	S	S	S	S	S	S	u	S	90										
	B2P	S	S	Q	.	S	q	Q	85										
	N3P	.	.	.	S	S	S	U	Q	S	S	.	S	89										
Turbidity	A1S	u	.	S	S	S	S	S	S	S	S	.	.	85										
	B2S	S	u	u	.	S	.	S	68										
	N3S	.	.	S	S	S	S	S	S	S	S	.	.	96										

Analyte	Sample\Lab	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	%
%		67	83	62	90	88	90	67	71	94	100	69	38	
Accredited		yes	yes		yes	yes	yes	yes	yes	yes	yes	yes	yes	

S - satisfactory ($-2 \leq z \leq 2$), Q - questionable ($2 < z < 3$), q - questionable ($-3 < z < -2$),

U - unsatisfactory ($z \geq 3$), u - unsatisfactory ($z \leq -3$)

%* - percentage of satisfactory results

Totally satisfactory, % In all: 91 In accredited: 91 In non-accredited: 85

Kuvailulehti

Julkaisija	Suomen ympäristökeskus (SYKE)	Julkaisu-aika Toukokuu 2011
Tekijä(t)	Kaija Korhonen-Ylönen, Teemu Näykki, Olli Järvinen, Mirja Leivuori, Keijo Tervonen, Sari Lanteri, Markku Ilmakunnas ja Ritva Väisänen	
Julkaisun nimi	Laboratorioiden välinen pätevyyskoe 1/2011 a-klorofylli, pH, ravinteet, sameus, sähkönjohtavuus ja väri luonnonvesistä	
Julkaisun osat/ muut saman projektin tuottamat julkaisut	Julkaisu on saatavana vain internetistä. www.ymparisto.fi/julkaisut	
Tiivistelmä	<p>Suomen ympäristökeskuksen laboratorio järjesti pätevyyskokeen luonnonvesiä analysoiville laboratorioille helmikuussa 2011. Testattavina suureina olivat a-klorofylli, ravinteet, pH sameus, sähkönjohtavuus ja väri. Näytteenä olivat synteettinen vesinäyte, rannikkovesi ja jokivesi. Pätevyyskokeeseen osallistui yhteensä 35 laboratoriota.</p> <p>Mittausuuteen vertailuarvona käytettiin laskennallista arvoa tai osallistujien tulosten robustia keskiarvoa. Pätevyyden arvioimisessa käytettiin z-arvoa ja sitä laskettaessa tulokselle sallittiin pH-määrittämissä 0,2-0,3 pH-yksikön, värimäärittämissä 5 mg/l Pt ja muissa määrittämissä 5–35 %:n poikkeama vertailuarvosta. Kokonaisuudessaan hyväksyttäviä tuloksia oli 91 %.</p>	
Asiasanat	vesianalyysi, pH, sähkönjohtavuus (γ_{25}), N_{NH4} , $N_{NO2+NO3}$, N_{tot} , P_{PO4} , P_{tot} , sameus, väri, vesi- ja ympäristölaboratoriot, pätevyyskoe, laboratorioiden välinen vertailumittaus	
Julkaisusarjan nimi ja numero	Suomen ympäristökeskuksen raportteja 13/2011	
Julkaisun teema		
Projektihankkeen nimi ja projektinumero		
Rahoittaja/ toimeksiantaja		
Projektiryhmään kuuluvat organisaatiot		
	ISSN 1796-1726 (verkkoy.)	ISBN 978-952-11-3885-0 (PDF)
	Sivuja 67	Kieli suomi
	Luottamuksellisuus Julkinen	Hinta
Julkaisun myynti/ jakaja	Suomen ympäristökeskus, asiakaspalvelu Sähköpostiosoite: neuvonta.syke@ymparisto.fi puh. 020 610 183 faksi 09 5490 2190	
Julkaisun kustantaja	Suomen ympäristökeskus, PL 140, 00251 Helsinki	
Painopaikka ja -aika	Helsinki 2011	
Muut tiedot		

Documentation page

Publisher	Finnish Environment Institute (SYKE)	Date May 2011
Author(s)	Kaija Korhonen-Ylönen, Teemu Näykki, Olli Järvinen, Mirja Leivuori, Keijo Tervonen, Sari Lanteri, Markku Ilmakunnas and Ritva Väisänen	
Title of publication	Laboratorioiden välinen pätevyyskoe 1/2011 a-klorofylli, pH, ravinteet, sameus, sähkönjohtavuus ja väri luonnonvesistä	
Parts of publication/ other project publications	The publication is available only in the internet www.ymparisto.fi/julkaisut .	
Abstract	<p>The Finnish Environment Institute carried out the proficiency test for analysis of chlorophyll a, nutrients (N_{NH_4}, $N_{NO_3+NO_2}$, N_{tot}, P_{PO_4}, P_{tot}), pH-value, conductivity (γ_{25}), colour and turbidity in in natural waters in February 2011. One artificial sample one coastal water and one river water were distributed. In total, 35 laboratories participated in the proficiency test.</p> <p>Either the calculated concentration or the robust mean value was chosen to be the assigned value for the measurand. The performance of the participants was evaluated by using z scores. In this proficiency test 91 % of the results were satisfactory when the deviation of 2.5–35 % from the assigned value was accepted at the 95 % confidence level.</p>	
Keywords	water analysis, chlorophyll a, colour, conductivity, nutrients, pH, turbidity, water and environmental laboratories, proficiency test, interlaboratory comparisons	
Publication series and number	Suomen ympäristökeskuksen raportteja 13/ 2011	
Theme of publication		
Project name and number, if any		
Financier/ commissioner		
Project organization		
	ISSN 1796-1726 (online)	ISBN 978-952-11-3885-0 (PDF)
	No. of pages 67	Language Finnish
	Restrictions Public	Price
For sale at/ distributor	Finnish Environment Institute, Customer service E-mail: neuvonta.syke@ymparisto.fi Phone +358 20 610 183 Fax +358 9 5490 2190	
Financier of publication	Finnish Environment Institute, P.O.Box 140, FI-00251 Helsinki, Finland	
Printing place and year	Helsinki 2011	
Other information		

Presentationsblad

Utgivare	Finlands Miljöcentral (SYKE)	Datum Maj 2011
Författare	Kaija Korhonen-Ylönen, Teemu Näykki, Olli Järvinen, Mirja Leivuori, Keijo Tervonen, Sari Lanteri, Markku Ilmakunnas och Ritva Väisänen	
Publikationens titel	Laboratorioiden välinen pätevyyskoe 1/2011 a-klorofylli, pH, ravinteet, sameus, sähköjohtavuus ja väri luonnonvesistä	
Publikationens delar/ andra publikationer inom samma projekt	Publikationen finns tillgänglig på internet www.ymparisto.fi/julkaisut	
Sammandrag	<p>Under februari 2011 genomförde Finlands Miljöcentral en provningsjämförelse, som omfattade bestämningen av a-klorofyll, näringsämnen (N_{NH_4}, $N_{NO_3+NO_2}$, N_{tot}, P_{PO_4}, P_{tot}), pH, ledningsförmåga, grumlighet och färg i naturvatten. Proven sändes ut till 35 laboratorier.</p> <p>Som referensvärde av analytens koncentration användes det teoretiska värdet eller robust medelvärde av deltagarnas resultat. Resultaten värderades med hjälp av z-värden. I jämförelsen var 91 % av alla resultaten tillfredsställande, när 2,5–35 % totalavvikelsen från referensvärdet accepterades.</p>	
Nyckelord	vattenanalyser, grumlighet, näringsämne, N_{NH_4} , $N_{NO_3+NO_2}$, N_{tot} , P_{PO_4} , P_{tot} , pH, ledningsförmåga, a-klorofyll, provningsjämförelse, vatten- och miljölaboratorier	
Publikationsserie och nummer	Suomen ympäristökeskuksen raportteja 13 / 2011	
Publikationens tema		
Projektets namn och nummer		
Finansiär/ uppgiftsgivare		
Organisationer i projektgruppen		
	ISSN	ISBN
	1796-1726 (online)	978-952-11-3885-0 (PDF)
	Sidantal	Språk
	67	Finska
	Offentlighet	Pris
	Offentlig	
Beställningar/ distribution	Finlands miljöcentral, informationstjänsten neuvonta.syke@ymparisto.fi Tfn 020 610 183 Fax 09 5490 2190	
Förläggare	Finlands Miljöcentral, PB 140, 00251 Helsingfors	
Tryckeri/ tryckningsort och –år	Helsingfors 2011	
Övriga uppgifter		



ISBN 978-952-11-3885-0 (PDF)

ISSN 1796-1726 (verkkokj.)